

mer, au moins dans certaines circonstances, et expliquer comment les sulfures amorphes ont pu se changer en oxyde cristallisé. »

ZOOLOGIE. — *Sur un nouveau Trypanosome des Bovidés.*

Note de M. A. LAVERAN.

« M. Theiler, vétérinaire à Prétoria (Transvaal), a trouvé chez plusieurs Bovidés un Trypanosome qui se distingue nettement du Trypanosome du Nagana (*Tr. Brucei*). J'ai donné à ce nouveau Trypanosome le nom de *Trypanosoma Theileri*.

» Alors que *Tr. Brucei* est inoculable à un grand nombre de mammifères, *Tr. Theileri* paraît spécial aux Bovidés. M. Theiler a inoculé du sang contenant les nouveaux Trypanosomes découverts par lui à 2 chevaux, 6 chiens, une chèvre, 5 cobayes, 6 lapins. Aucun de ces animaux ne s'est infecté et tous ces animaux appartiennent à des espèces sensibles au Nagana. Les inoculations de Bovidé à Bovidé ont au contraire réussi, dans la plupart des cas.

» *Tr. Theileri* présente d'ailleurs des caractères morphologiques qui permettent de le distinguer facilement de *Tr. Brucei*. J'ai constaté ces caractères dans des préparations de sang qui m'ont été envoyées par M. Theiler et que j'ai colorées par le procédé que je préconise (bleu de méthylène à l'oxy le d'argent-éosine, tannin).

» *Tr. Theileri* mesure (flagelle compris) 50^µ de long, alors que *Tr. Brucei* ne dépasse pas 35^µ dans le sang des Équidés, où il atteint ses plus grandes dimensions ; la largeur est de 3^µ, 5 à 4^µ.

» La partie postérieure du corps est effilée comme chez *Tr. Lewisi*.

» Sur les préparations bien colorées la structure du parasite apparaît nettement ; c'est la structure typique des Flagellés du genre *Trypanosoma*.

» On distingue vers la partie moyenne du corps du parasite un noyau ovalaire. Un corpuscule arrondi, fortement coloré, situé dans la partie postérieure, mais assez loin de l'extrémité postérieure, figure le centrosome. La partie libre du flagelle représente environ le quart de la longueur du parasite ; le flagelle se continue le long de la membrane ondulante, qui est assez large et fortement plissée, et va aboutir au centrosome. Le protoplasme contient un grand nombre de fines granulations chromatiques.

» Les parasites étaient en très petit nombre dans les préparations qu'il m'a été donné d'examiner, et je n'ai pas vu de formes de division.

» *Tr. Theileri* est pathogène ; il produit une anémie sans fièvre ou avec

fièvre; à la suite de la fièvre on trouve les parasites dans le sang pendant quelques semaines; plus rarement on observe une anémie pernicieuse avec destruction rapide des globules rouges qui entraîne rapidement la mort; à l'autopsie, on trouve la rate augmentée de volume; il existe souvent des ecchymoses sous-péricardiques.

» Le sang des Bovidés atteints d'anémie pernicieuse présente des caractères remarquables; les hématies, dont le nombre est diminué dans une très forte proportion, ont des dimensions très variées, ce qui attire tout de suite l'attention de l'observateur. A côté de globulins qui n'ont que 2^µ à 3^µ de diamètre, on trouve des globules de dimensions normales et de grands globules de 9^µ à 10^µ de diamètre; ces derniers contiennent souvent des granulations basophiles. Enfin un certain nombre d'hématies sont nucléées, les noyaux qui se colorent fortement par les couleurs basiques pourraient être confondus avec des hématozoaires endoglobulaires; l'existence de ces hématies est donc importante à noter (¹). J'ai pu vérifier ces faits dans des préparations qui m'ont été envoyées par M. Theiler.

» Chez les Bovidés atteints de cette anémie pernicieuse, l'examen histologique du sang ne révélait pas la présence des Trypanosomes, mais le sang, inoculé à deux veaux par M. Theiler, a produit l'infection caractérisée par l'apparition des Trypanosomes dans le sang.

» M. Theiler pense que les Bovidés qui résistent à cette maladie jouissent de l'immunité; trois fois, des veaux inoculés avec le sang à Trypanosomes n'ont montré aucun signe d'infection, un de ces veaux a été inoculé deux fois.

» Cette nouvelle maladie à Trypanosomes des Bovidés présente un grand intérêt et il faut espérer que M. Theiler complétera l'étude si bien commencée par lui.

» Le cadre des maladies à Trypanosomes s'élargit de plus en plus; à côté du Surra et du Nagana ou Maladie de la tsétsé, il faut ranger aujourd'hui la Dourine, l'épizootie connue dans l'Amérique du Sud sous le nom de *Mal de caderas*, et la nouvelle maladie des Bovidés observée par M. Theiler au Transvaal; enfin un observateur anglais, le Dr Dutton, a découvert récemment en Gambie un Trypanosome qui est pathogène pour l'homme. Ce dernier parasite est le plus petit des Trypanosomes connus des Mammifères, alors que *Tr. Theileri* en est le plus grand; on peut donc

(¹) J'ai signalé autrefois cette cause d'erreur en ce qui concerne la recherche des hématozoaires du Paludisme (*Société de biologie*, 27 mars 1897).

affirmer que ces deux Trypanosomes nouveaux appartiennent à des espèces différentes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses du méthane.* Note de
MM. PAUL SABATIER et J.-B. SENDERENS.

« La synthèse du méthane a été accomplie par diverses voies. Dès 1858, M. Berthelot l'a réalisée en faisant passer sur du cuivre chauffé au rouge un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré, et aussi par une méthode complètement différente, en calcinant le formiate de baryte, préparé lui-même à partir du formiate de potasse qu'avait fourni l'absorption lente de l'oxyde de carbone par la potasse (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LIII, p. 69). Dans ces deux cas, la température atteinte étant assez haute, le méthane était accompagné d'une certaine proportion de carbures plus compliqués.

» M. Berthelot a également obtenu du formène par la réaction d'un mélange de sulfure de carbone et de vapeur d'eau sur le fer (p. 128), et par l'action directe du gaz iodhydrique sur le sulfure de carbone (p. 142).

» Ulérieurement l'hydrogénation du sulfure de carbone par l'iodure de phosphonium en tube scellé à 120°-140° a fourni du méthane (JAHN, *Berichte*, t. XIII, p. 127, 614).

» Il se produirait aussi du méthane dans l'action d'une série d'étincelles électriques sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène (BRODIE, *Jahresberichte*, 1873, p. 307); mais, ainsi que l'a montré M. Berthelot, le méthane étant lui-même décomposé partiellement par les étincelles, on arrive à un mélange complexe de carbures.

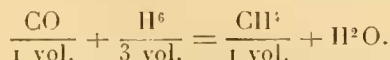
» Enfin nous devons rappeler l'élégante synthèse réalisée par M. Moissan, par l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium.

» Notre méthode générale d'hydrogénation directe, par l'hydrogène gazeux en présence de nickel récemment réduit (¹), nous a permis de produire facilement la synthèse du méthane, soit à partir de l'oxyde de carbone, soit à partir de l'anhydride carbonique.

» *Synthèse à partir de l'oxyde de carbone.* — Sur le nickel préalablement réduit de son oxyde vers 300°, on dirige un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 210.

pur. Aucune action n'a lieu avec le métal froid, mais, en élevant progressivement sa température, on trouve que l'hydrogénation commence à se produire vers 190°-200°, et qu'elle a lieu facilement à 250°, avec formation exclusive d'eau et de méthane, sans aucune production de carbures forméniques supérieurs. La formule est exactement :



» En opérant avec un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, voisin des proportions théoriques, fourni par un gazomètre avec une vitesse constante, on constate, à 250°, un ralentissement très manifeste, le volume étant à peu près réduit au tiers.

» Si on laisse refroidir au-dessous de 180°, la réaction ne se produit plus, la vitesse redevient identique à la première.

» Ainsi, avec un courant gazeux débitant par minute 78^{cm³},5 de mélange contenant :

59^{cm³} d'hydrogène,
19^{cm³},5 d'oxyde de carbone.

la vitesse a été réduite à 20^{cm³},5. Le traitement par la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux a montré que le gaz ne contient plus d'oxyde de carbone en proportion appréciable; il ne renferme pas non plus d'anhydride carbonique. L'analyse eudiométrique a indiqué qu'il contenait :

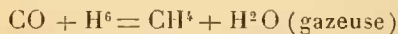
19^{cm³},3 de méthane,
1^{cm³},2 d'hydrogène.

» L'oxyde de carbone a été totalement transformé conformément à l'équation théorique.

» La réaction a lieu moins bien en présence d'un excès d'oxyde de carbone.

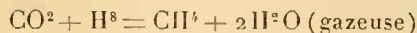
» Il convient d'ajouter que le nickel n'est pas sensiblement altéré par la réaction, qu'il peut servir à provoquer très longtemps : après le refroidissement, on le retrouve légèrement carburé, mais toutefois encore pyrophorique et entièrement soluble sans résidu charbonneux dans l'acide chlorhydrique dilué.

» La production du méthane par hydrogénation directe de l'oxyde de carbone est, d'ailleurs, nettement exothermique. D'après les données fournies par M. Berthelot, on voit que la réaction



dégage + 51^{Cal},1.

» *Synthèse à partir de l'anhydride carbonique.* — La réaction similaire réalisée à partir de l'anhydride carbonique serait également exothermique.

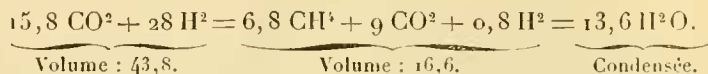


dégagerait + 41^{Cal},2, valeur un peu moindre que pour l'oxyde de carbone.

» L'hydrogénation directe de l'anhydride carbonique en présence du nickel se produit dans des conditions analogues à celles de l'oxyde de carbone; mais elle commence

à une température un peu plus haute, vers 230°, et elle est très facile au-dessus de 300°.

» En opérant avec un mélange gazeux contenant à peu près 2^{vol} d'hydrogène pour 1^{vol} de gaz carbonique (exactement 15^{vol},8 CO² pour 28^{vol} d'hydrogène), on a obtenu la réaction



» Le volume initial 43,8 a été réduit à 16,6, c'est-à-dire presque au tiers. Après absorption de l'anhydride carbonique par la potasse, le gaz était constitué par du méthane presque pur.

» En opérant sur des mélanges où la proportion d'hydrogène surpasse notablement quatre fois celle de l'anhydride carbonique, celui-ci disparaît totalement en se transformant en méthane.

» Nous aurons à examiner quelle est l'action des autres métaux divisés dont nous avons antérieurement établi l'aptitude à provoquer des hydrogénations directes. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. le marquis *Menabrea*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 43,

M. Kuehn	obtient.	38 suffrages
M. S. Winogradsky	»	5 »

M. **JULIUS KUEHN**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. le D^r **GUILLEMIN** adresse un Mémoire intitulé : « Les groupements cristallins doubles (macles) ou multiples (groupements proprement dits), envisagés en parallèle avec les groupements vivants, animaux ou végétaux ».

(Commissaires : MM. Van Tieghem, Edm. Perrier, Hautefeuille.)

M. P. **PICARD** adresse un Mémoire intitulé : « Composition et combustibilité comparées des feuilles et des tiges de tabac ».

(Commissaires : MM. Schlœsing, Guignard, Haller.)

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Volume intitulé : « Contribution à l'étude des alliages métalliques », publié par la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. (Présenté par M. Haton de la Goupillière.)

M. **B. BAILLAUD**, nommé Correspondant, adresse ses remerciements à l'Académie.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les lignes de décroissance maxima des modules et les équations algébriques ou transcendantes.* Note de M. **EDMOND MAILLET**, présentée par M. Jordan.

« I. Soit $f(z)$ une fonction monodrome aux environs d'un point a du plan des z . Si $f(a) \neq 0$ et si $f^{(n)}(z)$ est la première des dérivées de $f(z)$, qui ne s'annule pas pour $z = a$, $f(z)$ prend, aux environs de a , n fois toutes les valeurs possibles voisines de $f(a)$ ⁽¹⁾.

» Au point a il y a alors n directions suivant lesquelles la décroissance de $|f(z)|$ est maxima. L'équation différentielle des lignes tangentes à ces directions, que nous appellerons des *lignes de décroissance maxima des modules*, est

$$\frac{dP}{P} = \frac{dQ}{Q}$$

si $f(z) = P + Qi$. Elles aboutissent aux zéros, aux infinis de $f(z)$ ou aux limites du domaine de monodromie.

» On peut, de la même manière, considérer en chaque point les directions suivant lesquelles la décroissance de $|f(z)|$ est nulle.

(1) **PICARD**, *Traité d'Analyse*, t. II, p. 241.

» Les lignes tangentes à ces directions ont pour équation

$$P^2 + Q^2 = \text{const.};$$

nous les appellerons des *lignes de modules constants*. Elles environnent les zéros de $f(z)$ et sont orthogonales aux lignes de modules minima. Ces deux familles correspondent dans le plan des PQ à la famille des cercles ayant pour centre l'origine et à la famille des droites issues de l'origine ⁽¹⁾.

» On déduit de là diverses conséquences; nous mentionnerons ici les suivantes :

» II. Si $f(z)$ est un polynome, f est toujours infini pour $z = \infty$: les lignes de modules constants sont fermées. Une ligne de décroissance maxima des modules aboutit forcément à un zéro de $f(z)$ à distance finie. On en conclut le théorème de d'Alembert.

» Si $f(z)$ est une fonction elliptique doublement périodique de genre n , on démontre par la considération des lignes de modules décroissants que les équations $f(z) = a$ (a quelconque) ont le même nombre de racines, par suite n racines, dans un parallélogramme des périodes.

» De même si $\left| \varphi\left(\frac{1}{z}\right) \right|$ tend vers 0 avec $\left| \frac{1}{z} \right|$, et si $f(z)$ est encore une fonction elliptique de genre n , l'équation

$$f(z) + \varphi\left(\frac{1}{z}\right) = a \quad (a \text{ quelconque})$$

a toujours n racines dans un parallélogramme des périodes, si ce parallélogramme est suffisamment éloigné de l'origine, et ses racines tendent vers les racines correspondantes de $f(z) = a$ quand le parallélogramme s'éloigne à l'infini.

» On peut encore étendre les mêmes procédés à d'autres fonctions, par exemple aux fonctions dont les points critiques à distance finie sont isolés et sont des pôles ou des points logarithmiques ou algébriques où la fonction devient infinie ⁽²⁾.

» Tout ce qui précède sera développé dans un prochain Mémoire. »

⁽¹⁾ Ce qui précède nous a servi pour établir des résultats mentionnés dans nos Communications des 9 et 23 décembre 1901.

⁽²⁾ Nous croyons devoir mentionner ici, comme suite à notre Communication sur les fonctions quasi entières, que certains résultats s'étendent aux fonctions quasi

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions entières de genre infini et les transcendentes méromorphes découvertes par M. Painlevé.* Note de M. PIERRE BOUTROUX, présentée par M. Painlevé.

« L'étude des fonctions entières de genre infini a été jusqu'ici surtout théorique; n'ayant en vue aucune application prochaine, on s'efforçait d'embrasser d'un seul coup les types de fonctions les plus généraux. Mais le moment est venu de considérer à part les types les plus simples et de les étudier plus en détail : les travaux de M. Painlevé sur les équations différentielles à points critiques fixes viennent en effet d'introduire pour la première fois, dans l'analyse, des classes de fonctions de genre infini, entièrement irréductibles aux fonctions connues, qu'il faut se mettre en mesure d'étudier directement.

» Soit

$$G(z) = \prod \left(1 - \frac{z}{a_i}\right) e^{\frac{z}{a_i} + \frac{1}{\rho_i} \left(\frac{z}{a_i}\right)^{\rho_i}}$$

un produit de genre infini. On doit choisir les nombres ρ_i de manière que le produit $G(z)$ ne croisse pas plus vite que ne l'y oblige la distribution de ses zéros ⁽¹⁾, et il est naturel de supposer que ce choix devra être différent suivant que la densité des zéros sera plus ou moins grande. Pour assurer la convergence de la série $\sum \left|\frac{z}{a_i}\right|^{\rho_i}$, il suffirait évidemment de prendre

$$\rho_i = (1 + \alpha) \frac{\log i}{\log |a_i|},$$

α étant un nombre positif; mais il se trouve qu'il y a avantage à donner à ρ_i une valeur plus élevée (on sait qu'au contraire, lorsque la fonction est de genre fini, il convient de donner à ρ_i la plus petite valeur possible).

entières de genre infini ou aux fonctions quasi méromorphes (quotient de deux fonctions quasi entières). Ainsi parmi les fonctions $f + \varphi$, où f et φ sont quasi méromorphes d'ordres finis, φ ayant ses ordres tous inférieurs aux ordres correspondants de f , il y en a une au plus dont les ordres réels sont tous inférieurs à la fois à tous ceux de f .

⁽¹⁾ M. Borel a, le premier, fait remarquer combien il importe, pour cette raison, de ne pas donner à ρ_i une valeur trop élevée (comme il arrivait, par exemple, lorsque l'on faisait, avec Weierstrass, $\rho_i = i$).

» Considérons tout d'abord la classe des fonctions entières définies par la propriété suivante : il existe un nombre positif σ tel que l'on ait, à partir d'une certaine valeur de i ,

$$|a_i| > (\log i)^{\frac{1}{\sigma}}.$$

J'appellerai ces fonctions *fonctions de type exponentiel simple*; ce sont celles qui se rapprochent le plus des fonctions de genre fini. Si $G(z)$ est l'une d'elles, je donnerai à ρ_i la valeur entière la plus voisine de $\sigma \log i$, σ ayant été pris aussi petit que possible.

» On a le théorème suivant qui précise les résultats obtenus par M. Borel : *l'inégalité*

$$(1) \quad |a_i| > \lambda (\log i)^{\frac{1}{\sigma}},$$

λ et σ étant des nombres positifs, entraîne à partir d'une certaine valeur de $|z|$

$$(2) \quad |G(z)| < e^{e^{(1+\varepsilon)} \left(\frac{|z|}{\lambda}\right)^\sigma},$$

quelque petit que soit ε .

» La même inégalité (1) entraîne, dans des régions indéfiniment éloignées de l'origine,

$$\left| \frac{G'(z)}{G(z)} \right| < e^{e^{(1+\varepsilon)} \left(\frac{|z|}{\lambda}\right)^\sigma}, \quad \left| \frac{d}{dz} \frac{G'(z)}{G(z)} \right| < e^{e^{(1+\varepsilon)} \left(\frac{|z|}{\lambda}\right)^\sigma}$$

quelque petit que soit ε .

» Ces limites supérieures sont d'ailleurs atteintes sur des lignes s'éloignant indéfiniment de l'origine.

» On étudiera d'une manière analogue les produits de facteurs primaires croissant plus rapidement. Si le produit n'est pas de type exponentiel simple, mais qu'il existe un nombre fini σ tel que l'on ait, à partir d'une certaine valeur de i ,

$$|a_i| > (\log \log i)^{\frac{1}{\sigma}},$$

nous prendrons pour ρ_i l'entier le plus voisin de $\sigma \log i \log \log i$. On aura alors, à partir d'une certaine valeur de r ,

$$|G(z)| < e^{e^{e^{(1+\varepsilon)|z|}}},$$

ε tendant vers zéro avec $\frac{1}{r}$. Une généralisation aisée permettra de passer aux cas où la densité des zéros est plus grande encore.

» La méthode que j'ai suivie pour étudier les deux premiers types d'équations à intégrales méromorphes signalées par M. Painlevé m'a permis également d'étudier les équations du troisième type

$$(3) \quad y'' = \frac{y'^2}{y} + e^z(\alpha y^2 + \beta) + e^{2z}\left(\gamma y^3 + \frac{\delta}{y}\right),$$

où l'on a $\gamma = -1$, $\delta = 1$, α, β quelconques, ou $\gamma = -1$, $\delta = 0$, $\beta = 1$, α quelconque, ou $\gamma = \delta = 0$, $\alpha = -1$, $\beta = 1$.

» J'ai reconnu que les intégrales de l'équation (3) sont de type exponentiel simple, et j'ai pu déterminer leur mode de croissance.

» M. Painlevé a démontré que la transcendante y s'exprime par le quotient $\frac{v}{u}$ de deux fonctions entières vérifiant les équations simultanées

$$\begin{aligned} \frac{u''}{u} - \frac{u'^2}{u^2} &= -\frac{ve^z}{u} \left(\gamma \frac{e^zu}{u} + \alpha \right), \\ \frac{v''}{v} - \frac{v'^2}{v^2} &= \frac{ue^z}{v} \left(\delta \frac{e^zu}{v} + \beta \right). \end{aligned}$$

» Au lieu de y , j'ai considéré la fonction méromorphe $\zeta = ye^z$ qui satisfait à l'équation

$$(4) \quad \zeta \zeta' = \zeta^2 + \alpha \zeta^3 + \gamma \zeta^4 + \beta \zeta e^{2z} + \delta e^{4z};$$

on a

$$\gamma \zeta^2 + \alpha \zeta = -\frac{d}{dz} \frac{u'}{u}.$$

» L'avantage de l'équation (4) est qu'elle met en évidence la façon dont se comporte la fonction ζ au voisinage de l'un de ses pôles. Son étude m'a conduit aux résultats suivants :

» Désignons par $M(r)$ le module maximum de u pour $|z| = r$, par ε un nombre positif arbitrairement petit, par $\theta(r)$ une fonction de r croissant arbitrairement lentement (ce sera, par exemple, $\log r$ ou $\log \log r$) :

» 1° Si $\gamma = 0$, $\delta = 0$, $\alpha = -1$, $\beta = 1$, on a, à partir d'une certaine valeur de r ,

$$e^{er(1-\varepsilon)} < M(r) < e^{er+\theta(r)};$$

» 2° Si $\gamma = -1$, $\delta = 1$, α et β étant quelconques, on a, à partir d'une certaine valeur de r ,

$$e^{e^{2r}1-\varepsilon} < M(r) < e^{e^{2r}+\theta(r)};$$

» 3° Si $\gamma = 1$, $\delta = 0$, $\beta = 1$, z étant quelconque, on a, à partir d'une certaine valeur de r ,

$$e^{e^{\frac{4}{3}r(1-t)}} < M(r) < e^{e^{\frac{4}{3}r+0(r)}}. »$$

PHYSIQUE. — *Pouvoir refroidissant de l'air aux pressions élevées et de l'air en mouvement.* Note de M. P. COMPAN.

« La formule $np^c t^b$, donnée par Dulong et Petit (où $b = 1,232$, $c = 0,45$) pour représenter le pouvoir refroidissant de l'air enfermé dans une enceinte, a été vérifiée pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Elle représente l'action des courants de convection qui prennent naissance au contact du corps chaud; ces courants dépendent de la nature et de la mobilité du milieu ambiant. On peut donc se demander si cette formule est encore exacte : 1° lorsque l'air est à des pressions supérieures à la pression atmosphérique; 2° lorsque le corps chaud se refroidit dans une enceinte indéfinie; enfin 3° lorsque l'air est animé d'un mouvement de translation.

» Pour étudier ces trois cas, j'ai employé la méthode et le dispositif indiqués dans mes deux Notes précédentes (1). Le corps chaud est la boule noircie de 2^{cm} de diamètre qui avait servi à l'étude du refroidissement dans le ballon en verre de 8^{cm} de diamètre et dans lequel j'ai pu déterminer les vitesses dues au rayonnement.

» 1° L'enceinte refroidissante se compose d'une sphère métallique, noircie intérieurement, de 14^{cm},5 de diamètre, au centre de laquelle la boule chaude est suspendue; dans l'intérieur on pouvait faire un vide partiel ou comprimer de l'air sec jusqu'à 6^{atm} environ. Cette sphère était entourée d'une seconde, de 24^{cm},5 de diamètre, et l'intervalle était rempli de glace rapée.

» Six déterminations ont été faites, sous des pressions différentes (56^{mm}, 402^{mm}, 776^{mm}, 1546^{mm}, 3138^{mm} et 4480^{mm}) et pour des excès de température de 300° à 0°. Les trois premières ont d'abord permis de vérifier que le refroidissement dû à l'air était identique à celui observé dans le ballon en verre de 0^{cm},16 de diamètre pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique, et donné pour n , b et c les mêmes nombres : on trouve, en effet, $n = 0,0001584$, $b = 1,231$, $c = 0,45$. Les courbes isothermes reliant les vitesses depuis 56^{mm} jusqu'à 4480^{mm} sont continues; elles ne présentent pas d'inflexion, contrairement aux observations faites par Witz (2) avec un

(1) COMPAN, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 813 et 1202.

(2) WITZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XVI, p. 208.

thermomètre à mercure. En calculant, au moyen des vitesses obtenues aux pressions supérieures à la pression atmosphérique, les valeurs de b et c , on retrouve les mêmes valeurs. Ainsi, avec 1546^{mm} , on a $b = 1,232$; avec 3138^{mm} , $b = 1,22$, et avec 4480^{mm} , $b = 1,228$. Les valeurs de c donnent aussi $0,45$ pour moyenne. De plus, l'expression $0,0001584 p^{0,45} t^{1,232}$ représente les vitesses observées, au chiffre des centièmes près.

» II. J'ai observé le refroidissement de la boule chauffée, placée au centre de la grande salle où j'opérais; cette salle est exposée au nord et il n'y a pas été fait de feu de tout l'hiver; sa température a toujours été voisine de 5° ; l'autre soudure était placée en dessous pour ne pas être influencée par les courants de convection. En utilisant les vitesses de rayonnement (que l'on admet indépendantes des dimensions de l'enceinte) déterminées dans le ballon de verre, on peut calculer la valeur de l'exposant b et l'on a encore le même nombre $b = 1,24$. Supposant alors que la valeur c n'a pas aussi changé, j'ai vérifié que la même expression $np^c t^b$ représentait les vitesses observées.

» III. Le courant d'air produit par un ventilateur électrique est reçu dans un entonnoir en fer-blanc terminé par un cylindre de $0^{\text{m}},10$ de long et $0^{\text{m}},10$ de diamètre, au milieu duquel est suspendue la boule chaude; l'autre soudure est au milieu de l'entonnoir. Un anémomètre étalonné, placé dans le tube en avant de la boule, indique la vitesse du vent, qui est toujours restée constante pendant le temps d'une détermination. Trois déterminations ont pu être faites, pour des excès de température de 300° à 0° et des vitesses de $3^{\text{m}},05$, $4^{\text{m}},40$ et 6^{m} à la seconde. Une expérience préalable, faite avec la plus grande vitesse (6^{m}), avait montré que, lorsque la boule et la soudure sont à la température ambiante, la force vive de l'air qui vient heurter la boule ne produit aucune variation de température appréciable.

» En éliminant la valeur due au rayonnement, on trouve que la vitesse de refroidissement sous une même vitesse de l'air varie proportionnellement à l'excès de la température; les valeurs de l'exposant de la température oscillent autour de 1 : de $1,064$ à $0,95$; la moyenne générale est $0,99$. Ces résultats vérifient les conclusions théoriques de M. Boussinesq (¹). Pour la variation en fonction de la vitesse u du vent, j'ai, sur les indications de M. Boussinesq, vérifié que la vitesse de refroidissement varie proportionnellement à la racine carrée de la vitesse u de l'air et qu'elle est représentée par la formule $v = kt\sqrt{u}$, trouvée par lui dans le cas d'un disque tangent au courant. Les valeurs de k trouvées sont les suivantes: pour $u = 3^{\text{m}},05$, $k = 0,000560$; pour $u = 4^{\text{m}},40$, $k = 0,000565$; et, pour $u = 6^{\text{m}}$, $k = 0,000540$. En prenant la moyenne, $k = 0,000555$, l'expression $kt\sqrt{u}$ représente les valeurs observées, au chiffre des centièmes près.

» En résumé, dans un ballon à parois métalliques noircies de $14^{\text{cm}},5$ de

(¹) BOUSSINESQ, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 257.

diamètre et pour des excès de 300° à 0° , le pouvoir refroidissant de l'air, depuis 50^{mm} jusqu'à 4480^{mm} (6 atmosphères), est représenté par la formule $np^c t^b$, où b et c ont les mêmes valeurs que celles trouvées par Dulong et Petit pour les pressions inférieures à la pression atmosphérique ($b = 1,23$; $c = 0,45$).

» Cette formule représente également le pouvoir refroidissant de l'air sur une boule chaude placée dans une enceinte indéfinie.

» Lorsque l'air est animé d'une vitesse u , son pouvoir refroidissant sur la boule est représenté par la formule $ku\sqrt{u}$, conformément aux conclusions théoriques de M. Boussinesq. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un relais électrostatique.* Note de M. V. CRÉMIEU, présentée par M. H. Poincaré.

« Un contact mobile ne peut fermer un circuit de pile qu'à la condition d'exercer une pression suffisante. Quelles que soient l'intensité du courant et sa force électromotrice, la pression nécessaire doit atteindre plusieurs centigrammes.

» On ne dispose pas toujours, dans les appareils enregistreurs ou régulateurs automatiques, de forces suffisantes pour produire des pressions de cet ordre. On y remédie dans certains cas par différents artifices qui, dès qu'un contact imparfait a eu lieu, donnent naissance à une force auxiliaire qui vient s'ajouter à la force initiale. On peut ainsi fermer le circuit; mais par suite des étincelles d'induction qui ont accompagné cette fermeture, il se produit une sorte de soudure entre les pièces au contact, et la force nécessaire pour les séparer est très supérieure à celles qui ont produit la fermeture.

» Ayant voulu utiliser l'électromètre absolu que j'ai précédemment décrit ⁽¹⁾ pour régler automatiquement le potentiel de charge d'un condensateur, j'ai rencontré toutes les difficultés que je viens d'énumérer. La force dont on dispose dans les mouvements du fléau de cet appareil atteint à peine quelques millièmes de dyne.

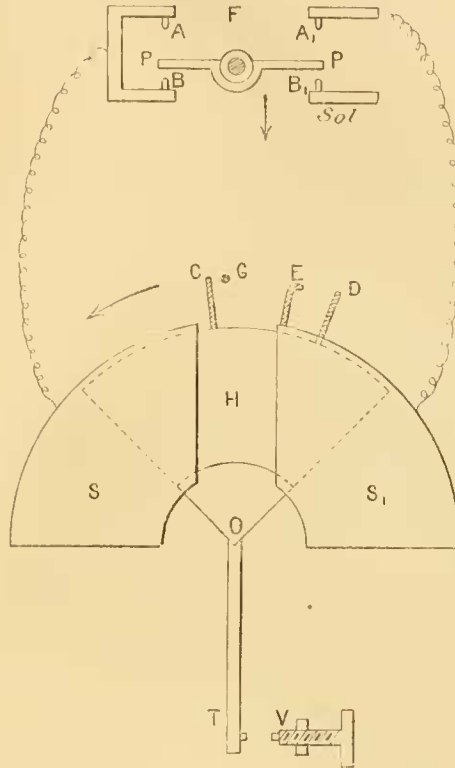
» J'ai pu y remédier par l'interposition, entre le régulateur et le courant qui anime les appareils de réglage, d'un *relais électrostatique* ainsi constitué :

» Le fléau de l'électromètre régulateur F (*fig. 1*) (supposé perpendiculaire au plan

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1267.

de la figure) porte une pièce de platine isolée PP. Quand le fléau est en équilibre, PP réunit entre elles les pièces fixes AA₁ séparément reliées aux paires de quadrants fixes SS₁.

Fig. 1.



» Une aiguille de mica H, dorée sur une partie de sa surface et suspendue à un fil O, peut osciller entre ces deux paires de quadrants. Cette aiguille porte de petits contacts C et D.

» On règle la torsion du fil O de manière que C vienne appuyer contre la tige fixe G, reliée à une source à potentiel élevé (ici, au condensateur même dont on veut régler le potentiel).

» Dans ces conditions, les quadrants SS₁ ne prennent que des charges faibles et sensiblement égales. L'aiguille reste immobile, en contact avec B.

» Si le fléau vient à basculer, le contact PP quitte AA₁ et vient réunir entre eux B et B₁. B₁ est au sol et B, solidaire de A, en relation avec la paire de quadrants S.

» Celle-ci se charge aussitôt par influence et attire l'aiguille H. Dans ce mouvement, la tige T, solidaire de H et reliée à l'un des pôles du courant, vient appuyer contre la vis V reliée à l'autre pôle; le circuit se ferme.

» En même temps, le contact D est venu rencontrer la tige fixe E qui est reliée

à la paire de quadrants S_1 . La charge de l'aiguille se partage alors entre elle et S_1 ; S_1 repousse donc H à partir de ce moment; il en résulte sur l'aiguille une seconde impulsion qui vient annuler celle en sens inverse produite par le choc entre T et V.

» La fermeture du courant ayant mis en jeu des appareils convenables, le potentiel atteint bientôt la valeur voulue, ce qui ramène le fléau F à sa position d'équilibre; le contact PP touche alors de nouveau AA_1 ; l'aiguille est ainsi portée au même potentiel que les quadrants; la torsion du fil la ramène à sa première position; le circuit est rompu en TV.

» Les avantages de ce dispositif sont les suivants :

» D'une part, les contacts les plus faibles de PP suffisent pour permettre aux charges à haut potentiel de passer de A à A_1 ou de B à B ; ces contacts ne s'accompagnent à la fermeture que d'étincelles très faibles ne mettant en jeu que des quantités très petites d'électricité. Il n'y a, par suite, pas de soudures comme celles provoquées par les étincelles dues à la self-induction dans un circuit de pile.

» D'ailleurs, pour la rupture des mêmes contacts il n'y a aucune étincelle, puisque, à ce moment-là, ces contacts sont toujours au même potentiel. La force nécessaire à cette rupture est donc rigoureusement égale à celle qui a produit la fermeture.

» Il se produit bien une soudure au contact TV; mais la force qui agira pour la rompre peut se régler à volonté de façon à être toujours suffisante. Cette force est, en effet, le moment du couple de torsion du fil O qui maintient C contre B, augmenté du moment dû à la déviation de l'aiguille.

» Il suffit de donner à celle-ci une surface suffisante et de régler, pour chaque valeur du potentiel, sa distance aux quadrants. Quelle que soit la torsion primitive du fil, l'aiguille obéira à l'attraction des quadrants S pour la fermeture, et à la torsion du fil pour la rupture.

» Les seules conditions de bon fonctionnement sont une grande rigidité de l'aiguille et un bon amortissement.

» Il suffit donc de maintenir l'aiguille entre le fil de suspension et un fil de cocon fixé à sa partie inférieure; l'amortissement est obtenu facilement avec une ailette métallique plongeant dans un bain d'huile d'amandes douces.

» L'appareil fonctionne parfaitement à partir de 1000 volts.

» Adapté à un électromètre sensible, en équilibre stable, comme celui que j'ai décrit, il permet de régler automatiquement, avec une grande approximation, le potentiel d'un condensateur à partir de 1000 volts et pour toutes les valeurs désirables. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'emploi de l'électromètre capillaire pour la mesure des différences de potentiel vraies au contact des amalgames et des électrolytes.* Note de M. **LUCIEN POINCARÉ**, présentée par M. Mascart.

« A propos d'une Note intéressante de M. Pierre Boley (¹), je demande à l'Académie la permission de faire remarquer que j'ai moi-même décrit (Association française pour l'avancement des Sciences, Congrès de Marseille, 1891) une forme d'électromètre capillaire permettant la mesure des différences de potentiel au contact des amalgames et des électrolytes.

» J'ai utilisé cet électromètre pour l'étude de diverses questions, en particulier pour examiner la variation de la différence de potentiel avec la température. Je signalerai spécialement les propriétés curieuses que j'avais remarquées de l'amalgame d'étain en présence de l'acide sulfurique : pour cet amalgame, la valeur de la force électromotrice qui rend la constante capillaire maxima est sensiblement nulle dès la température ordinaire; il en résulte qu'en construisant un électromètre avec cet amalgame, on obtient un instrument dont les indications sont indépendantes du signe de la force électromotrice. »

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la recherche d'un rayonnement hertzien émané du Soleil.* Note de MM. **H. DESLANDRES** et **DÉCOMBE**, présentée par M. Janssen.

« Les mémorables découvertes de Hertz, en 1889, sur la propagation et la nature de l'induction électromagnétique ont posé pour les astronomes la question suivante : Le rayonnement nouveau, qui est de même nature que les rayonnements calorifique et lumineux, est-il émis par le Soleil et reçu par la Terre? La réponse à cette question intéressante a été fournie presque aussitôt par les recherches de télégraphie sans fil avec les ondes hertziennes, poursuivies de tous côtés depuis 1895, avec des portées de transmission de plus en plus grandes. L'organe récepteur, dont la sensibilité a été constamment croissante, comprend un radioconducteur de Branly et un long fil appelé *antenne* (le plus souvent vertical ou incliné de 40° sur la verticale) qui rassemble les ondes. Or, pendant

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 463.

le jour, l'antenne reçoit d'une manière continue le rayonnement solaire, et, cependant, l'organe récepteur ne manifeste pas une impression continue. Aussi, en raison du grand nombre des observations faites dans les conditions les plus diverses, et bien que l'angle du rayon solaire et de l'antenne, d'ailleurs variable, ne soit pas toujours le plus favorable, on est conduit à la conclusion suivante : *La Terre ne reçoit pas d'une manière continue des ondes hertziennes sensibles, ayant la longueur des ondes de la télégraphie sans fil (comprise entre 10^m et 1000^m)* (1). D'ailleurs, MM. Sheiner et Wilsing ont recherché spécialement le rayonnement solaire hertzien, d'abord en 1896, puis en 1899, avec une antenne horizontale, et, récemment, M. Nordman a repris la même étude sur les pentes du mont Blanc, dans des conditions à certains égards favorables.

» Ce résultat négatif étonne moins si l'on remarque que, sur la Terre, les corps incandescents, avec chaleur et lumière, n'émettent pas normalement des ondes hertziennes. Cependant le Soleil offre deux sources de rayonnement qui sont bien distinctes : sa surface et son atmosphère. La surface qui fournit la plus grande partie de sa chaleur et de sa lumière est formée de particules incandescentes ; elle est semblable aux sources terrestres, et, très probablement, n'émet pas dans les conditions normales des ondes électromagnétiques. Mais les probabilités sont en sens inverse pour l'atmosphère solaire dont l'illumination doit avoir une origine électrique (au moins si l'on considère sa partie gazeuse, chromosphère, protubérances et gaz liés aux particules de la couronne) ; l'un de nous a développé longuement ces idées dans un Mémoire déjà ancien (1).

» Il est aussi probable que l'atmosphère solaire supérieure émet des rayons cathodiques. Récemment, M. Arrhénius a développé avec éclat cette hypothèse pour expliquer toutes les particularités des comètes, de l'aurore boréale et des orages magnétiques terrestres. L'un de nous a présenté antérieurement la même hypothèse, avec toutes ses conséquences, dans plusieurs Notes de 1896 à 1898 (2).

» On peut donc admettre que la chromosphère et les protubérances émettent des ondes hertziennes, ainsi que les décharges électriques de notre atmosphère. Mais ces ondes parviennent-elles jusqu'à nous ? Les couches

(1) L'un de nous a mesuré directement les longueurs d'ondes émises par des appareils similaires (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 518, Note de M. Décombe).

(2) DESLANDRES, *Observations de l'éclipse totale de 1893, au Sénégal* ; Gauthier-Villars, 1896, p. 62 à 70, et *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 678 et 945, et t. CXXVI, p. 1323. D'ailleurs Zenger et plusieurs autres ont attribué les mêmes phénomènes à l'induction ou au rayonnement hertzien du Soleil.

supérieures à basse pression des atmosphères solaires et terrestres (depuis 100^{mm} jusqu'à 0^{mm},01 sur la Terre) absorbent fortement ces ondes spéciales, et, dans les conditions normales, il est peu probable qu'une parcelle mesurable de cette énergie atteigne la surface de la Terre. Mais en est-il de même avec les grandes protubérances, dites *éruptives*, qui s'élèvent parfois à une hauteur supérieure au tiers du diamètre solaire [comme celle que l'un de nous a photographiée à Paris en 1895 (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 171)], et qui, pendant un temps très court, offrent une illumination intense d'énormes volumes de matière bien au delà des limites de la chromosphère. Les ondes électromagnétiques émises dans ces cas extraordinaires doivent avoir une grande longueur, plus grande que les ondes étudiées sur la Terre; aussi, soit en raison de cette grande longueur, soit en raison de leur intensité, elles peuvent percer l'obstacle de notre atmosphère; elles agiraient alors sur les récepteurs de la télégraphie sans fil ou sur des récepteurs appropriés, mais en se confondant avec les ondes attribuées aux orages terrestres.

» La distinction entre les ondes terrestres et cosmiques est assurément difficile; pour la réaliser, le moyen le plus sûr serait de répartir en plusieurs points de la Terre des récepteurs ou enregistreurs d'ondes et de rechercher les impressions qui seraient simultanées, et donc attribuables à une cause générale pour la Terre entière. C'est ainsi que l'on a pu rapporter au Soleil et à ses taches certaines perturbations de l'aiguille aimantée.

» Les enregistreurs d'ondes seraient naturellement placés, dans les observatoires d'Astronomie physique, à côté des appareils consacrés à l'étude du Soleil et de son atmosphère. Les observateurs pourraient ainsi mieux saisir les relations supposées entre les deux ordres de phénomènes (¹).

» Pour organiser les enregistreurs, on peut s'inspirer des Travaux antérieurs de Popoff, Boggio Lara, Tommasini, Fenyi, sur l'inscription des ondes émises dans les orages, mais en cherchant à favoriser la captation d'ondes solaires qui seraient très longues. Ainsi, on peut remplacer l'antenne verticale par une antenne parallèle à l'axe du Monde qui serait

(¹) Il sera nécessaire de rapprocher les résultats des enregistreurs d'ondes des résultats fournis par les appareils enregistreurs des courants telluriques et des variations magnétiques, de manière à permettre une distinction plus précise entre les diverses causes auxquelles le phénomène pourrait être attribué.

munie de fils supplémentaires de Slaby, terminés à leur extrémité par une capacité et une self-induction très grandes (¹). Une solution complète exigerait trois antennes (chacune étant perpendiculaire au plan des deux autres) susceptibles de capter des ondes polarisées quelconques. D'autre part, l'indicateur d'ondes proprement dit devra se prêter à un enregistrement peu coûteux, continu et facile à surveiller.

» En résumé, une longue série d'observations sera nécessaire pour décider en dernier ressort si la surface de la Terre reçoit du Soleil des ondes semblables aux ondes hertziennes. »

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Explication de divers phénomènes célestes par les ondes hertziennes.* Note de M. CHARLES NORDMANN, présentée par M. Janssen.

« Le caractère négatif du résultat que j'ai obtenu dans mes expériences exécutées sur le mont Blanc et dont j'ai rendu compte dans une récente Note à l'Académie peut s'expliquer par le fait que les radiations électromagnétiques du Soleil doivent être absorbées par les couches supérieures raréfiées de l'atmosphère terrestre.

» Si la théorie électromagnétique de la lumière est exacte, on peut considérer comme infiniment probable l'émission par le Soleil d'ondulations électriques. La surface générale de la photosphère doit être une source de radiations électromagnétiques, de même qu'elle émet des radiations lumineuses et calorifiques. L'étude spectrale de la chromosphère et des protubérances éruptives a montré d'autre part que la partie basse de l'atmosphère solaire est le siège de décharges électriques extrêmement intenses qui se produisent surtout dans les régions des taches et des facules, où, sous l'influence des mouvements violents de la surface solaire, il y a séparation d'électricité positive et négative. Dans ces décharges, il doit fréquemment se produire des ondes hertziennes comme il s'en produit dans la décharge d'un excitateur actionné par une machine électrostatique. De tous ces faits, on est amené à déduire la proposition suivante :

(¹) Dans cet ordre d'idées, la tour Eiffel, complétée à sa partie supérieure par une self-induction très forte et un radioconducteur, formerait sans doute un bon récepteur. On pourrait aussi essayer les oscillographes Blondel pour déceler les ondes dont la période a une durée supérieure à $\frac{1}{100}$ de seconde.

» *La surface du Soleil doit émettre des ondes hertziennes, et cette émission doit être particulièrement intense, dans les régions où se produisent de violentes éruptions superficielles et aux époques où l'intensité de ces éruptions est maxima, c'est-à-dire dans la région des taches et des facules et au moment du maximum de l'activité solaire.*

» Les conséquences logiques de cette proposition vont me permettre de donner l'explication d'un certain nombre de phénomènes célestes restés jusqu'ici mystérieux et de les suivre jusque dans leurs moindres particularités.

» I. On sait, par les observations d'éclipses, que la couronne solaire est formée, d'une part par des filaments brillants de formes variables s'étendant à de grandes distances du Soleil et dont le spectre continu indique qu'ils sont constitués par des particules solides ou liquides incandescentes, et d'autre part par une atmosphère de gaz incandescents assez uniformément distribuée autour du Soleil, qui donne, au spectroscopie, notamment les raies brillantes de l'hydrogène, et la raie verte caractéristique du coronium que l'on observe jusqu'à une distance du Soleil notablement plus grande que pour les autres raies.

» Cette atmosphère gazeuse semble indépendante des filaments lumineux, car les raies qu'elle donne sont aussi intenses dans l'intervalle obscur de deux filaments qu'au milieu d'un de ceux-ci. Les phases de ces deux parties de la couronne sont d'ailleurs exactement inverses; les observations des éclipses de 1867, 1878, 1889, 1900, qui eurent lieu lors du minimum des taches solaires, ont montré nettement que la partie gazeuse de la couronne donne des raies beaucoup plus intenses et visibles à une distance du limbe bien plus grande lors d'un maximum que lors d'un minimum des taches.

» Au contraire, les filaments de corpuscules incandescents de la couronne s'étendent à une distance du Soleil beaucoup plus grande lors d'un minimum des taches que lors d'un maximum. Young a déduit ce fait des observations des éclipses de 1867 et 1878, et celles de 1889 et 1900 l'ont rigoureusement confirmé.

» Enfin, on sait que le rayonnement solaire (nous ne parlons pas du rayonnement électromagnétique) est moins intense lors d'un maximum des taches que lors d'un minimum: cela résulte des recherches bolométriques de Langley sur les taches; cela résulte enfin nettement des Travaux de Stone, Gould, Piazzzi Smyth et plus récemment de Körpens, qui tous ont établi que la température terrestre moyenne est légèrement plus élevée les années de minima que lors des maxima des taches.

» Toutes les particularités de la couronne s'expliquent alors facilement :

» *a.* La pression de radiation ou force de Maxwell-Bartoli doit être le principal agent de la répulsion loin du Soleil des filaments de corpuscules incandescents de la couronne; comme l'énergie de la radiation solaire est diminuée lors d'un maximum des taches, la pression de radiation qui lui est proportionnelle doit l'être parallèlement et les filaments doivent être moins étendus, ce qui est bien conforme aux faits observés.

» *b.* D'autre part, il résulte de la proposition démontrée ci-dessus que le rayonnement électromagnétique du Soleil doit être augmenté lors d'un maximum des taches. L'incandescence de la partie gazeuse de la couronne ne peut être attribuée à la chaleur du Soleil, puisque cette incandescence a sa plus grande étendue et sa plus grande intensité précisément quand le Soleil rayonne le moins de chaleur. Les plus récentes recherches sur l'émission des gaz ont d'ailleurs montré que, aux plus hautes températures qu'on ait pu réaliser, la chaleur seule est incapable de produire la luminescence des gaz. L'agent physique qui rend incandescents les gaz de la couronne doit donc être d'origine électrique: ces gaz sont illuminés par les ondes hertziennes du Soleil conformément à la propriété connue de ces ondes, et cette illumination doit donc être la plus intense lors du maximum des taches, puisqu'à ce moment ces ondes ont leur plus grande intensité. Ceci rend parfaitement compte des phénomènes observés.

» La pression de radiation produite par les ondes hertziennes est d'ailleurs négligeable, les ondes hertziennes les plus courtes que l'on connaisse ayant une longueur d'onde notablement supérieure au diamètre que le calcul permet d'attribuer aux corpuscules incandescents des filaments de la couronne.

» II. Le spectre des comètes a fait l'objet de Travaux étendus de divers astronomes et surtout de Vogel et de Hasselberg. Ces Travaux ont nettement établi les faits suivants :

» 1° En outre du spectre continu que donne le noyau des comètes et qui est dû, en partie, à de la lumière solaire réfléchi et, en partie, à l'incandescence propre du noyau, les comètes donnent toutes un spectre de bandes qui est dû à un mélange gazeux incandescent d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures;

» 2° Les expériences de laboratoire faites pour produire artificiellement un spectre identique au spectre cométaire ont toutes établi : que les gaz incandescents des comètes sont à une température relativement basse (ce qui écarte l'idée d'une émission produite par la chaleur); que ce spectre

gazeux est identique à celui que produit une décharge disruptive à basse température, et est différent des spectres que produisent soit une décharge continue, soit une combustion ;

» 3° Ce spectre gazeux se modifie quand la comète approche du Soleil, comme se modifie le spectre artificiel produit dans les conditions ci-dessus, quand on augmente l'intensité de la décharge disruptive (ce qui prouve que l'agent de l'incandescence gazeuse des comètes émane du Soleil).

» Or les Travaux d'Ebert et Wiedmann ont précisément établi que les phénomènes de luminescence des gaz produits par les ondes hertziennes ont tous les caractères des phénomènes que produisent, à basse température, les décharges disruptives.

» Dans ces conditions, on voit facilement que la proposition énoncée au début de cette Note permet d'expliquer toutes les particularités des spectres cométaires.

» Cette proposition a, jusqu'à un certain point, le caractère d'une hypothèse, mais elle est logiquement déduite de la théorie électromagnétique de la lumière et de l'étude spectrale du Soleil ; elle n'est contredite par aucun fait ; elle rend compte de tout un ensemble de phénomènes différents et inexpliqués. Il semble donc qu'elle ait tous les caractères nécessaires pour être valable. »

PHYSIQUE. — *Sur la recombinaison des ions dans les gaz.* Note de M. P. LANGEVIN, présentée par M. Mascart.

« I. Dans une Note antérieure ⁽¹⁾, j'ai donné le principe de la méthode qui m'a permis de mesurer directement le rapport $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$, où α représente le *coefficient de recombinaison* des ions positifs et négatifs, k_1 et k_2 les *mobilités* de ces ions dans un champ électrique. J'ai également indiqué que ε représente le rapport du nombre des recombinaisons au nombre des collisions entre des ions de signes contraires, et doit par suite rester toujours inférieur à l'unité. La méthode expérimentale consiste à créer un champ uniforme dans le gaz compris entre deux lames métalliques parallèles et à déterminer : 1° la quantité d'électricité σ induite sur l'une de ces lames au moment de la création du champ ; 2° la quantité d'électricité Q recueillie par cette lame après le passage dans le gaz des rayons de Röntgen provenant d'une *seule décharge* dans un tube de

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 17 février 1902.

Crookes; 3° la quantité d'électricité Q_0 libérée dans le gaz par la radiation et que l'on recueillerait dans un champ infini : la différence entre Q et Q_0 étant due à la recombinaison des ions.

» La théorie indique entre ces quantités la relation suivante, *indépendante de la répartition initiale de l'ionisation* dans le gaz,

$$(1) \quad \frac{\varepsilon Q}{\sigma} = \log \left(1 + \frac{\varepsilon Q_0}{\sigma} \right)$$

» La quantité Q_0 ne pouvant être obtenue directement, j'ai mesuré les quantités Q et Q' recueillies dans deux champs différents produits par les charges σ et $\sigma' = m\sigma$. La valeur de ε résulte de l'élimination de x entre les équations

$$\frac{\varepsilon Q}{\sigma} = \log(1 + x), \quad \frac{\varepsilon Q'}{\sigma'} = \log \left(1 + \frac{x}{m} \right).$$

» Un procédé graphique simple permet d'effectuer rapidement cette opération. Les quantités Q , Q' , σ , σ' figurant par leurs rapports, aucune mesure absolue n'est nécessaire.

» La relation (1) suppose la quantité Q_0 assez petite par rapport à σ pour que la présence des ions dans le gaz ne modifie pas sensiblement le champ. Un calcul tenant compte de cette modification donne, pour l'erreur relative qui en résulte sur la mesure de ε , une valeur inférieure à $\frac{Q_0}{2,4\sigma}$ dans le cas d'une répartition initiale uniforme. La correction reste donc inférieure au centième tant que Q_0 ne dépasse pas $\frac{\sigma}{4}$.

» II. Les quantités Q_0 libérées par deux décharges consécutives dans un tube de Crookes n'étant jamais identiques, même après qu'on a supprimé complètement, ainsi que j'ai réussi à le faire, l'étincelle de rupture du primaire de la bobine, j'ai dû mesurer sur une *même décharge* les quantités Q et Q' , ou plutôt Q et $Q' - Q$, car l'erreur relative sur ε est sensiblement l'erreur relative sur $Q' - Q$, et il importait de mesurer directement cette quantité par une méthode différentielle.

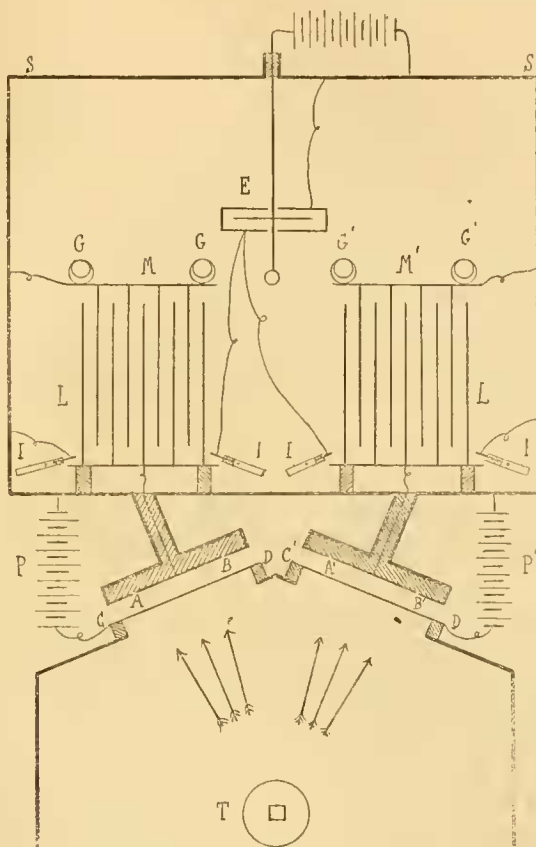
» Enfin, la différence $Q' - Q$ étant toujours petite par rapport à Q (inférieure au dixième) et plus encore par rapport à σ , il m'a fallu augmenter la sensibilité en passant de la mesure de Q et σ à celle de $Q' - Q$.

» III. Ces conditions sont réalisées par la disposition suivante :

» Deux appareils ABCD, A'B'C'D' (*fig. 1*) reçoivent simultanément les rayons de Röntgen provenant du tube de Crookes T. Les lames métalliques AB, A'B', entourées d'anneaux de garde, peuvent être reliées à l'électromètre E par l'intermédiaire de condensateurs à capacité variable LM, L'M' destinés à faire varier la sensibilité.

» Chacun de ces condensateurs est constitué par un système de lames parallèles L soigneusement isolé, dans lequel peut venir s'emboîter, sans le toucher, un système semblable M relié à l'enceinte métallique générale S, et mobile perpendiculairement au plan de la figure sur deux glissières GG. On peut, de l'extérieur, éloigner ou rapprocher les systèmes L et M, *ouvrir* ou *fermer* les condensateurs. Les systèmes L

Fig. 1.



L' peuvent, au moyen de leviers I manœuvrés à distance, être reliés à l'enceinte ou une des paires de quadrants de l'électromètre.

» On règle d'abord la position du tube C de manière à obtenir des quantités libérées Q_0 identiques dans les deux appareils : les champs en ABCD, A'B'C'D' créés par les batteries P et P' étant égaux et de sens inverses, et l'électromètre étant relié à L et L', le passage de la décharge ne doit produire aucune déviation. Les deux lames AB et A'B' recueillent alors des quantités égales et de signes contraires Q' .

» Le champ restant fixe dans A'B'C'D', on le diminue dans ABCD.

» a. Les deux condensateurs LM, L'M' sont *fermés*; L est relié à l'électromètre, L' est isolé. On fait passer la décharge : l'élongation de l'électromètre est proportionnelle à Q.

» b. Cette élongation lue, on met l'électromètre en communication avec L' et l'on

ouvre les condensateurs pour diminuer la capacité du système LEL' qui porte maintenant $Q' - Q$. Deux elongations successives donnent la déviation proportionnelle à $Q' - Q$. Le rapport des sensibilités dans les mesures de Q et $Q' - Q$ est déterminé à l'avance.

» c. Pour mesurer σ , on revient à la position (a) et l'on supprime le champ en reliant directement CD à l'enceinte S. La quantité σ se répartit sur le système LE et l'elongation lue lui est proportionnelle. σ' se mesure de la même manière.

» IV. *Résultats.* — Bien que j'aie fait varier dans de larges limites l'épaisseur de la lame de gaz, le champ, la répartition et l'intensité de l'ionisation, les valeurs obtenues pour ϵ dans l'air sec sous la pression atmosphérique à 17° sont restées comprises entre 0,26 et 0,28. La valeur moyenne 0,27 coïncide avec celle qu'on peut déduire d'une détermination du *coefficient de recombinaison* α faite par M. Townsend (1) à l'aide d'une méthode entièrement différente.

» Il y a donc dans l'air, sous la pression normale, environ *une recombinaison sur quatre collisions* entre des ions de signes contraires.

» Le rapport ϵ tend vers l'unité quand la pression augmente. »

MAGNÉTISME. — *La magnétostriction des aciers au nickel.* Note de MM. H. NAGAOKA et R. HONDA, présentée par M. A. Cornu.

« L'étude des variations de dimensions des alliages de fer et de nickel soumis à des actions magnétiques présente un double intérêt. D'une part, leur emploi croissant dans les appareils de mesure, en raison de leur anomalie de dilatation, exige que l'on connaisse parfaitement toutes leurs causes de variations; d'autre part, cette étude peut fournir des documents précieux en vue d'établir la théorie des transformations de ces alliages.

» Nos recherches ont montré que les changements de longueur, dans les champs auxquels les instruments de mesure peuvent être soumis, sont assez faibles pour qu'il n'y ait pas à en tenir compte; mais que, d'autre part, ils ne suivent en aucune façon la loi des mélanges, et sont beaucoup plus considérables que ceux du fer ou du nickel pris isolément.

» Les échantillons sur lesquels ont porté nos études (2) consistaient en fils de

(1) TOWNSEND, *Phil. Trans.*, A. 242, p. 157; 1899.

(2) Grâce à l'aimable entremise de M. Guillaume, et à la bienveillance de M. L. Dumas, la Société de Commentry-Fourchambault a bien voulu mettre à notre disposition les barreaux et les fils, de composition connue, dont nous nous sommes servis.

divers diamètres, ou en ovoïdes allongés, de 1^{cm} d'épaisseur maxima et de 20^{cm} de longueur. Ils étaient soumis au champ magnétique produit par une bobine dont les constantes sont les suivantes : longueur, 30^{cm}; diamètre, 3^{cm}, 2; résistance, 0^{ohm}, 56, $4\pi n = 379,7$. La bobine était enfermée dans une enveloppe à circulation d'eau; l'échauffement par le courant était, d'ailleurs, extrêmement faible, en raison de la faible résistance de la bobine, excepté pour des champs supérieurs à 1000 gauss environ.

» *Variations de longueur.* — Ces variations étaient observées à l'aide d'un dispositif optique donnant une grande amplification.

» Pour les champs avec lesquels nous avons opéré, et qui ont atteint 1800 gauss, l'amplitude des variations suit l'ordre des perméabilités magnétiques. L'alliage à 25 pour 100 de nickel, qui n'est pas sensiblement magnétique, ne nous a donné aucune variation appréciable. L'alliage à 29 pour 100, qui est sensiblement magnétique, varie graduellement avec le champ; l'alliage à 46 pour 100, qui est fortement magnétique, varie d'abord rapidement, mais s'approche bientôt d'une valeur limite, de l'ordre de 25 millièmes de la longueur initiale. L'alliage à 36 pour 100 possède des propriétés intermédiaires. Les variations sont positives, alors qu'elles sont négatives dans le nickel, et que, dans le fer, elles sont d'abord faiblement positives puis négatives.

» Dans les champs de l'ordre du champ terrestre, les changements sont inférieurs au dix-millionième.

» *Variations de volume.* — L'ovoïde à étudier était enfermé dans un réservoir de verre scellé qu'on achevait de remplir avec de l'eau distillée. On observait les variations de volume par les déplacements du ménisque dans un tube de 0^{mm}, 4 de diamètre.

» Les variations trouvées pour tous les échantillons sont sensiblement proportionnelles au champ; pour 1700 gauss, elles sont respectivement de 51, 24 et 4 millièmes pour les alliages à 29, 36 et 46 pour 100 de nickel, les plus fortes variations correspondant ainsi à la plus faible perméabilité magnétique. L'acier ordinaire ne donne qu'une variation de 1 millième, et l'alliage à 25 pour 100 un changement encore beaucoup plus faible.

» On remarquera que la dilatation thermique intervient très peu dans les phénomènes que nous étudions, puisque l'alliage à 36 pour 100, qui se dilate environ dix fois moins que ceux à 29 ou à 46, éprouve des variations intermédiaires sous l'action du champ magnétique.

» Nos recherches montrent qu'il existe, au delà de 25 pour 100, et probablement un peu au-dessous de 29 pour 100, un alliage à variation maxima.

» *Effet Wiedemann.* — La torsion occasionnée par l'effet simultané d'un champ longitudinal et d'un champ circulaire produit par un courant parcourant le fil était déterminée à l'aide d'un miroir fixé à la partie inférieure d'un fil de 21^{cm}, suspendu dans la bobine. Le sens des variations observées, pour les alliages à 23, 39 et 45 pour 100, est le même que pour le fer, c'est-à-dire que, pour un courant descendant et un pôle nord situé au sommet de la bobine, les rotations vues d'en haut se produisent dans le sens contraire du mouvement des aiguilles d'une montre. Pour un même courant, les champs faibles produisent une rotation qui va rapidement en croissant, passe par un maximum et décroît ensuite lentement.

» *Fils sous traction.* — Des expériences faites par l'un de nous (H.), avec la collaboration de M. Shunizu, ont montré que les variations de longueur produites par le magnétisme dans des fils d'acier-nickel soumis à une traction longitudinale diminuent à mesure que la traction augmente. Pour des charges telles que l'on approche de la limite élastique, on observe une contraction dans les champs faibles et un allongement dans les champs intenses. Le caractère de ces variations est semblable à celui que l'on observe dans le cobalt. »

MAGNÉTISME. — *Remarques sur les recherches de MM. Nagaoka et Honda.*
Note de M. CH.-ÉD. GUILLAUME, présentée par M. A. Cornu.

« Les résultats obtenus par MM. Nagaoka et Honda, sur les changements de volume des aciers-nickels sous l'action du magnétisme, donnent lieu à deux ordres de remarques. Les premières se rapportent à l'interprétation des mesures; les autres, aux conclusions que l'on déduit pour la théorie de ces alliages.

» La petitesse des variations observées autoriserait à penser que les résultats ont pu en être affectés d'une façon appréciable par des phénomènes purement thermiques. L'application [du principe de Carnot aux corps dont la susceptibilité magnétique est variable avec la température montre, en effet, que pour ces corps tout changement positif du champ magnétisant doit être accompagné d'une élévation de la température.

» Toutefois, une discussion serrée des résultats, faite en tenant compte à la fois de l'ordre de grandeur des changements thermiques et de la dilatabilité très diverse de ces alliages, conduit à penser que, si les mesures avaient été sensiblement faussées par des variations de la température, les nombres fournis par l'expérience devraient avoir une tout autre allure. Je supposerai donc, dans ce qui suit, que les changements observés par MM. Nagaoka et Honda sont dus en entier à des actions magnétiques.

» La magnétostriktion semblait devoir fournir immédiatement un moyen de décider entre les diverses théories émises pour expliquer les singulières anomalies des alliages de fer et de nickel. Les changements produits par des champs de moyenne intensité étant positifs dans le fer et négatifs dans le nickel, il semblait que l'on pourrait indiquer sûrement, par la nature des variations de leurs alliages, la cause des propriétés magnétiques de ceux-ci.

» Parmi les théories des transformations des alliages de fer et de nickel, la plus récente, émise par M. L. Dumas, semble être aussi celle qui se rapproche le plus des phénomènes observés. Partant de nombreuses expériences

personnelles, M. Dumas a été conduit à admettre que, dans les ferro-nickels à faible teneur en nickel, le magnétisme appartient exclusivement au fer et s'élimine peu à peu, par abaissement irréversible, dans l'échelle des températures, de la région de transformation. Au contraire, dans les hautes teneurs, le magnétisme, de nature réversible, c'est-à-dire non donné d'hystérèse, appartiendrait uniquement au nickel. Ainsi, dans tous les alliages magnétiques à la température ordinaire, et dont la teneur est supérieure à 25 pour 100 de nickel, on devrait retrouver la plupart des qualités magnétiques du nickel pur, simplement atténuées.

» L'inspection des résultats de MM. Nagaoka et Honda est, à première vue, très décevante, et la conclusion immédiate semblerait devoir être le rejet de la théorie de M. Dumas, les variations observées dans les alliages réversibles étant positives, alors qu'elles sont négatives dans le nickel. Cependant, cette théorie est si satisfaisante à d'autres égards qu'il convient de rechercher si, même au prix d'une nouvelle hypothèse, il n'est pas possible de la mettre d'accord avec les résultats de l'observation.

» L'hypothèse suffisante pour établir cet accord peut paraître bien naturelle. J'ai montré autrefois qu'il existe des relations très étroites entre les variations magnétiques et les changements de volume des ferro-nickels, toute augmentation de la susceptibilité étant accompagnée d'une augmentation du volume moléculaire. En général, l'augmentation des propriétés magnétiques, due à une transformation moléculaire, se produit par l'abaissement de la température, mais peut être engendrée aussi par tout effort mécanique. Supposons que, sous l'action d'un champ magnétique, l'état de transformation puisse aussi être augmenté à température constante; on devra observer une augmentation du volume, conformément aux résultats obtenus par MM. Nagaoka et Honda.

» On devra s'attendre aussi à ce que le changement magnétique soit d'autant plus intense que l'on se trouvera plus près de la région de rapide transformation. La variation de volume devra alors être maxima pour les alliages contenant de 28 à 30 pour 100 de nickel; c'est ce qu'a montré l'expérience.

» Les recherches devront être poursuivies sur les alliages irréversibles à facile transformation à la température ordinaire, ou sur les réversibles, que l'on amènera, par une variation de leur température, à des distances diverses du début de leur transformation. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la dilatation des aciers aux températures élevées.* Note de MM. **GEORGES CHARPY** et **LOUIS GRENET**, présentée par M. Henri Moissan.

« Nous avons effectué une série de mesures de dilatations sur un assez grand nombre d'échantillons comprenant des aciers au carbone et des aciers à diverses teneurs en nickel. Nous avons employé la méthode dilatométrique établie par MM. Le Chatelier et Coupeau, c'est-à-dire l'application de la méthode de Poggendorf, au moyen d'un miroir de silice fondue, à la comparaison des dilatations d'un échantillon d'acier et d'un support de porcelaine, en y introduisant quelques modifications qui nous ont paru de nature à augmenter la précision des résultats.

» L'appareil de chauffage est un tube en terre réfractaire entouré d'une spirale de platine dans laquelle passe un courant électrique; autour de ce tube est enroulé du cordon d'amiante sur une épaisseur variable aux différents points, de façon à uniformiser la température et à combattre l'influence refroidissante des extrémités; nous avons pu obtenir, de cette façon, que trois pyromètres placés au milieu et aux deux extrémités de l'échantillon d'acier étudié, de 0^m,06 de long, fussent d'accord à 5° ou 6° près. Le support de porcelaine ne repose pas sur le tube chauffé; c'est une tige de porcelaine qui traverse le four de part en part et repose sur deux supports extérieurs. On peut ainsi placer le support et le morceau d'acier symétriquement par rapport à l'axe du four et à égale distance des parois, ce qui est nécessaire pour qu'ils soient constamment à la même température. On s'est assuré, en remplaçant le fragment d'acier par un morceau de porcelaine, que le support ne prenait pas de flexion pendant le chauffage. La dilatation du support a été déterminée par rapport à celle du quartz parallèle à l'axe et trouvée égale à 4×10^{-6} , en supposant pour le quartz une dilatation moyenne de 0,70 pour 100 entre 15° et 570°. Enfin, nous avons reconnu la nécessité de mettre le pyromètre non pas à côté de l'échantillon d'acier, mais dans un trou percé dans cet échantillon.

» Nous considérons seulement ici les résultats relatifs aux aciers recuits, dans les intervalles de température où ils ne subissent pas de transformations, nous réservant de revenir sur l'étude des périodes de transformation et des aciers écrouis ou trempés.

» Les chiffres inscrits dans le Tableau suivant donnent les résultats fournis directement par l'expérience, sans aucune correction, pour un certain nombre d'aciers au carbone.

Composition des aciers.					Coefficients moyens de dilatation de				
C.	Mn.	Si.	Ph.	S.	15° à 200°.	200° à 500°.	500° à 650°.		
0,03	0,01	0,03	0,013	0,023	$11,8 \times 10^{-6}$	$14,3 \times 10^{-6}$	$17,0 \times 10^{-6}$	$24,5 \times 10^{-6}$	Entre 880° et 950°.
0,25	0,04	0,05	0,010	0,010	11,5	14,5	17,5	23,3	Entre 800° et 950°.
0,64	0,12	0,14	0,009	0,010	12,1	14,1	16,5	23,3	Entre 720° et 950°.
0,93	0,10	0,05	0,005	0,010	11,6	14,9	16,0	27,5	» »
1,23	0,10	0,08	0,005	0,009	11,9	14,3	16,5	33,8	» »
1,50	0,04	0,09	0,010	0,010	11,5	14,9	16,5	36,7	» »
3,50	0,03	0,07	0,005	0,010	11,2	14,2	18,0	33,3	» »

» On voit que les coefficients de dilatation, qui augmentent quand la température s'élève, restent presque rigoureusement égaux pour les diverses teneurs en carbone jusqu'à 650°. Ce résultat est conforme à ceux obtenus par M. H. Le Chatelier. Le fait que du fer à peu près pur se dilate de la même façon qu'une fonte blanche contenant 3,50 pour 100 de carbone, soit près de 50 pour 100 de carbure de fer Fe^3C (cémentite), semble indiquer que le fer et le carbure de fer ont sensiblement le même coefficient de dilatation.

» Au-dessus de la zone de transformation, on retrouve des coefficients de dilatation à peu près égaux pour les aciers contenant moins de 0,85 de carbone; au-dessus de cette teneur, les coefficients sont beaucoup plus élevés, mais il est possible que les transformations ne se terminent complètement qu'à une température bien supérieure à 700° et interviennent par suite dans ces valeurs numériques.

» Pour les aciers au nickel, nous signalerons seulement les résultats obtenus sur un certain nombre de métaux pour lesquels le point de transformation est inférieur à la température, qui par conséquent ne subissent pas de transformation au cours des expériences (aciers réversibles de M. Guillaume).

Composition des aciers.			Coefficients moyens de dilatation entre :				
Ni.	C.	Mn.	15° et 100°.	100° et 200°.	200° et 400°.	400° et 600°.	600° et 900°.
26,9	0,35	0,30	$11,0 \times 10^{-6}$	$18,0 \times 10^{-6}$	$18,7 \times 10^{-6}$	$22,0 \times 10^{-6}$	$23,0 \times 10^{-6}$
28,9	0,35	0,36	10,0	21,5	19,0	20,0	22,7
30,1	0,35	0,34	9,5	14,0	19,5	19,0	21,3
34,7	0,36	0,36	2,0	2,5	11,75	19,5	20,7
36,1	0,39	0,39	1,5	1,5	11,75	17,0	20,3
32,8	0,29	0,66	8,0	14,0	18,0	21,5	22,3
35,8	0,31	0,69	2,5	2,5	12,5	18,75	19,3
37,4	0,30	0,69	2,5	1,5	8,5	19,75	18,3
25,4	1,01	0,79	12,5	18,5	19,75	21,0	35,0
29,4	0,99	0,89	11,0	12,5	19,0	20,5	31,7
34,5	0,97	0,84	3,0	3,5	13,0	18,75	26,7

» On voit, dans ce Tableau, que les dilatations aux basses températures présentent les curieuses variations avec la teneur en nickel signalées et étudiées par M. Ch.-Ed. Guillaume; mais les coefficients de dilatation augmentent rapidement avec la température de façon à masquer ces variations, de sorte que des aciers dont les dilatations à 100° varient dans le rapport de 1 à 10 présentent des dilatations très voisines à 500° et au-dessus. »

CHIMIE. — *Chaleur spécifique et masse atomique du vanadium.*

Note de MM. C. MATIGNON et E. MONNET.

« On n'a pas déterminé jusqu'ici la chaleur spécifique du vanadium; sa masse atomique a été fixée par Roscoé en tenant compte des analogies chimiques présentées par les acides vanadique et phosphorique et plus particulièrement de l'isomorphisme de la vanadinite avec les chloro- et fluophosphates du groupe des apatites. Nous nous sommes proposé d'obtenir la chaleur spécifique du vanadium en utilisant des alliages ou des combinaisons métalliques du vanadium et en appliquant la loi de Regnault à la chaleur spécifique de ces alliages. Nos déterminations se rapportent à un ferrovanadium et à une combinaison cristallisée d'aluminium et de vanadium, préparés par M. Hélouis et l'un de nous.

» *Ferrovanadium.* — Le ferrovanadium s'obtient facilement en réduisant par l'aluminium un mélange d'oxyde de fer et d'anhydride vanadique. Il constitue un bel alliage blanc brillant, à structure fibreuse, que les acides les plus faibles font passer en solution. Mis au contact de l'eau, il lui communique au bout de quelque temps une belle coloration verte.

» L'alliage utilisé présentait à l'analyse la composition suivante :

		Pour 100.
Vanadium	26,65	} Moyenne..... 26,68
—	26,70	
Silicium		1,69
Fer par différence.....		71,63

» L'oxyde de fer employé à la préparation était de l'oxyde des bati-tures siliceux, ce qui explique la présence du silicium dans l'alliage; il ne contenait point de manganèse. Ce ferrovanadium à haute teneur en fer (71,6 pour 100) ne possède plus que des propriétés magnétiques extrêmement faibles.

» La chaleur spécifique a été déterminée entre 15° et 100° ; dix expériences ont fourni des résultats très concordants. Voici les résultats rapportés à 1° d'alliage, pour cinq de ces déterminations :

$$\left. \begin{array}{l} 0,1185 \\ 0,1187 \\ 0,1185 \\ 0,1183 \\ 0,1189 \end{array} \right\} \text{ Moyenne : } 0,1185$$

» En retranchant de la chaleur spécifique de l'alliage les chaleurs spécifiques du silicium et du fer dans les mêmes intervalles de température, on peut en déduire, d'après la loi de Regnault sur la chaleur spécifique des alliages, la chaleur spécifique du vanadium. On trouve ainsi pour 1° , comme valeur moyenne entre 15° et 100° , $0,1258$, soit pour la chaleur atomique $0,1258 \times 51 = 6,4$.

» *Aluminium-vanadium*. — Ce produit, qui avait figuré à l'Exposition, a été préparé par la méthode indiquée par l'un de nous à M. Guillet ⁽¹⁾, méthode qui lui a permis de préparer commodément un grand nombre de combinaisons cristallisées de métaux avec l'aluminium.

» La combinaison bien cristallisée se présente en grandes lamelles très brillantes, rappelant tout à fait l'oligiste micacé. Elle reste comme résidu, quand on traite par l'acide chlorhydrique étendu l'alliage d'aluminium et de vanadium.

» Les cristaux soumis à l'analyse ont donné les valeurs suivantes :

			Pour 100.
Vanadium.....	$\left\{ \begin{array}{l} 67,82 \\ 67,91 \end{array} \right\}$	Moyenne....	67,87
Aluminium..			<u>32,81</u>
			100,68

» Le nombre de l'aluminium est un peu fort, par suite de la difficulté de séparer complètement l'acide vanadique de l'alumine.

» La combinaison AlVa donne les valeurs suivantes :

Vanadium.....	65,52
Aluminium.....	34,47

se rapprochant de celles fournies par l'analyse précédente, de sorte que la combinaison cristallisée paraît correspondre à la formule AlVa.

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1112.

» La chaleur spécifique déterminée entre 15° et 100° a été trouvée égale en moyenne à 0,1565.

$$\left. \begin{array}{l} 0,1563 \\ 0,1565 \\ 0,1573 \\ 0,1562 \end{array} \right\} \text{ Moyenne} \dots\dots\dots 0,1565$$

En considérant la chaleur spécifique comme la résultante des chaleurs spécifiques individuelles des constituants, on en déduit, pour la chaleur spécifique moyenne du vanadium entre 15° et 100°, la valeur 0,1235 et, par conséquent, pour la chaleur atomique, 6,3.

» Les deux alliages de vanadium conduisent donc aux valeurs suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} 6,4 \\ 6,3 \end{array} \right\} \text{ Moyenne} \dots\dots\dots 6,35$$

Le choix du nombre proportionnel comme masse atomique, fixé par des considérations d'isomorphisme, concorde donc avec celui qui résulte de l'examen de la chaleur spécifique; autrement dit, cette chaleur spécifique prise dans le voisinage de la température ordinaire satisfait à la loi de Dulong et Petit.

» Le vanadium a été dosé volumétriquement d'une façon *simple* et *très précise*, en le transformant en solution sulfurique de l'état hypovanadique V^2O^4 à l'état vanadique V^2O^5 , à l'aide du permanganate de potasse. La réduction se fait par un courant de gaz sulfureux en liqueur sulfurique; quand l'excès de gaz est chassé par l'ébullition, on titre la solution fortement étendue, très sulfurique et bouillante; le virage est très net et persistant; on en est d'ailleurs prévenu par les teintes intermédiaires que prend la belle solution bleue primitive avant d'arriver à l'oxydation complète. La présence de l'aluminium ne gêne pas le dosage.

» Dans le cas du ferrovandium, on effectue d'abord la séparation du fer par la potasse fondante, ou mieux par une attaque directe de l'alliage en poudre avec le bioxyde de sodium; la séparation est alors très rapide. Ce même procédé nous a permis de doser le vanadium dans ses minerais et les aciers qui en contiennent.

» *En résumé*, nous avons : 1° signalé l'existence du composé cristallisé $AlVa$; 2° indiqué quelques propriétés du ferrovandium; 3° déterminé la chaleur spécifique du métal; 4° montré que cette masse atomique, définie par la loi de Dulong et Petit, s'accorde avec la masse atomique choisie

par des considérations d'isomorphisme ; 5° indiqué une méthode simple de dosage du vanadium. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques combinaisons thalliques.*

Note de M. V. THOMAS, présentée par M. H. Moissan.

« Un récent Travail de M. Cushmann, dont je viens d'avoir connaissance ⁽¹⁾, m'oblige à publier, quoique incomplets, les résultats des recherches que je poursuis depuis plus d'une année sur les sels thalliques et, en particulier, sur les sels halogénés.

» Comme je me propose de revenir ultérieurement sur ces combinaisons, je me bornerai ici à résumer les points principaux ⁽²⁾.

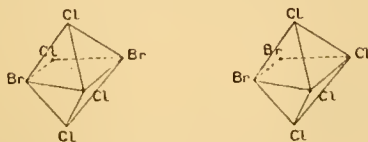
» 1° Le chlorure thallique prend naissance régulièrement par l'action du chlore sur le chlorure thalleux en suspension dans l'eau. Par concentration de la solution, on obtient un hydrate $\text{TlCl}^3, 4\text{H}_2\text{O}$. Je n'ai jamais pu, jusqu'à présent, obtenir le monohydrate décrit par M. Meyer ⁽³⁾.

» La déshydratation de ce chlorure présente un certain intérêt au point de vue de la théorie de Werner. A température ordinaire, cette déshydratation est extrêmement lente. D'après M. Meyer, elle conduirait à la formation de monohydrate. D'après M. Cushmann, l'existence de ce monohydrate n'est pas démontrée. Quant à la quatrième molécule d'eau, elle ne peut être éliminée sans perte de chlore.

» Les expériences de M. Cushmann à ce sujet consistent à abandonner le chlorure thallique hydraté sur l'anhydride phosphorique ou l'acide sulfurique pendant 21 semaines. J'avais, de mon côté, essayé la dessiccation de ce chlorure, mais le mode opératoire était différent. J'opérais dans le vide tel que le donne une trompe à mercure, en présence de potasse en plaques. L'alcali remplit ici le même rôle que P^2O^5

⁽¹⁾ *On some complex compounds of thallium, and the constitution of double salts* (American chemical Journal, décembre 1901, p. 505).

⁽²⁾ Je profite de la publication de cette Note pour corriger une faute de formule qui s'est glissée dans ma dernière Note. Les aiguilles décrites comme correspondant à la formule $\text{Tl}^1\text{Cl}^3\text{Br}^3$ correspondent, en réalité, à la formule $\text{Tl}^1\text{Cl}^3\text{Br}^2$, et, comme les lamelles, elles sont susceptibles d'exister, au point de vue théorique tout au moins, sous les deux formes :



⁽³⁾ *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 31 juillet 1900, p. 321 et suivantes.

ou SO^4H^2 dans les expériences de M. Cushmann, mais il a, en outre, l'avantage de retenir le chlore. Mes expériences, qui ne sont pas encore terminées, me permettront, j'espère, non seulement d'élucider la question de l'existence du monohydrate, mais aussi celle du bichlorure Ti^2Cl^4 .

» *Le chlorure thallique n'est pas hygrométrique.* En solution très concentrée, il perd facilement du chlore, mais, en solution étendue légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique, il est très stable.

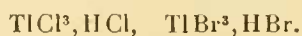
» 2° Le brome ajouté en excès à une bouillie faite de chlorure thalleux et d'eau donne un liquide qui, par évaporation, fournit des cristaux d'un chlorobromure TiClBr^2 hydraté. Cet hydrate paraît renfermer $4\text{H}^2\text{O}$ ⁽¹⁾. On ne peut le déshydrater dans le vide : dans ces conditions, en effet, il perd du chlore et du brome en donnant le chlorobromure $\text{Ti}^3\text{Cl}^2\text{Br}^4$ que j'ai déjà eu l'occasion de décrire. Sous l'action de la chaleur, il se dédouble de la même façon.

» 3° Le chlore, ajouté en quantité calculée au bromure thalleux, donne un chlorobromure TiCl^3Br , $4\text{H}^2\text{O}$ tout à fait analogue au précédent.

» 4° Le brome dissout rapidement le bromure thalleux mis en suspension dans l'eau. La solution sirupeuse, abandonnée à elle-même ou chauffée convenablement, laisse déposer de grandes aiguilles prismatiques de bromure TiBr^3 , $4\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁾. Je n'ai jamais obtenu le monohydrate, le seul que M. Meyer ait pu préparer.

» Ce bromure partage toutes les propriétés du trichlorure, mais il est beaucoup moins stable; c'est ainsi qu'il perd du brome très rapidement dans le vide et même lorsqu'on le maintient longtemps dans un courant d'air chauffé vers 25° . Il donne naissance, dans les deux cas, au bibromure Ti^2Br^4 .

» 5° Tous ces composés halogénés sont susceptibles de se combiner aux hydrides; en même temps, ils prennent l'état liquide. Pour 1^{mol} du type TiX^3 , il y a 1^{mol} d'hydracide fixé. Je n'ai pu isoler encore ces combinaisons à l'état solide, par suite de leur très grande solubilité, mais leur composition ne saurait être mise en doute, car elle a été fixée très exactement en déterminant directement le poids de gaz absorbé par un poids connu de substance. On a ainsi obtenu les composés



» La fixation de l'acide chlorhydrique sur les chlorobromures se fait de la même façon et engendre les composés

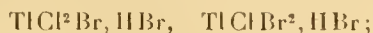


» Si, sur les composés mixtes renfermant du chlore et du brome, on fait passer un courant d'acide bromhydrique, le phénomène est plus complexe. Il y a d'abord fixa-

(¹) La quantité d'eau calculée par différence est légèrement supérieure à celle exigée par la formule $\text{TiClBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

(²) La quantité d'eau trouvée par différence est un peu supérieure à celle exigée par la formule.

tion d'hydracide et formation de corps analogues aux précédents



puis, lorsque la saturation est complète, on voit le liquide comme entrer en ébullition; c'est une nouvelle réaction qui prend naissance: le déplacement du chlore par le brome; si bien qu'en prolongeant suffisamment l'action de l'acide bromhydrique gazeux, on arrive toujours au bromhydrate de bromure.

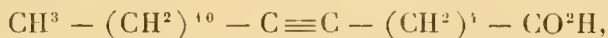
» Tous ces composés ont-ils une existence chimique bien définie ou représentent-ils des mélanges de composés isomorphes? C'est un point qui reste à élucider, mais dont l'étude ne saurait être abordée avec quelque chance de succès avant que ne soit établie, *d'une façon indiscutable*, la manière de se comporter dans le vide et sous l'action de la chaleur des deux têtes de série, à savoir $\text{TiCl}^3, 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{TiBr}^3, 4\text{H}^2\text{O}$.

» La question pour $\text{TiBr}^3, 4\text{H}^2\text{O}$ est nettement tranchée; j'espère pouvoir, sous peu, éclairer complètement, sous ce rapport tout au moins, l'histoire du trichlorure. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides dioxytaririque et cétotaririque.*

Note de M. ARNAUD, présentée par M. A. Haller. (Extrait.)

« L'oxydation ménagée de l'acide taririque ⁽¹⁾,



soit par le MnO^4K , soit par l'acide azotique, donne un acide dioxytaririque $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^4$. L'acide taririque se comporte donc comme l'acide stéarolique ⁽²⁾.

» Le meilleur mode d'obtention consiste dans l'emploi de l'acide azotique fumant, en arrêtant la réaction vive par un refroidissement brusque. Après lavage à l'eau du produit brut, on le purifie par cristallisations dans l'alcool concentré. Les rendements sont très satisfaisants.

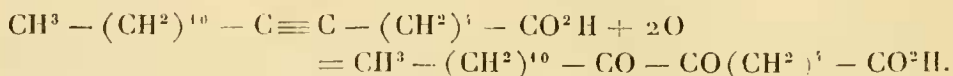
» L'acide dioxytaririque forme des paillettes ou feuilletts minces, brillants, d'un jaune pâle micacé, qui fondent à 98°. Il donne à l'analyse des nombres concordant avec la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^4$.

(1) ARNAUD, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 79; t. CXXII, p. 1000.

(2) OVERBECK, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXL, p. 63. — SPIECKER-MANN, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVIII, p. 276.

» Il est insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans l'alcool concentré bouillant; mais il est très peu soluble dans ce dissolvant, à froid : 100 parties d'alcool à 95°, à la température de 5°,5, dissolvent 0^g,070 d'acide dioxytaririque...

» La formation de l'acide dioxytaririque résulte de la fixation de 2^{at} d'oxygène sur le groupement taririque avec formation d'un composé dicétonique :



» Afin de vérifier l'existence de la fonction dicétonique, l'acide dicétoxytaririque



a été préparé en faisant réagir, à l'ébullition, le chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'acide dioxytaririque en présence d'un excès de soude caustique et d'une petite quantité d'alcool. Le produit brut est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool concentré bouillant. Le rendement est d'environ 70 pour 100.

» L'acide dicétoxytaririque cristallise en petites aiguilles incolores insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles au contraire à l'ébullition. Il fond à 166°-167°. Chauffé lentement avant son point de fusion, il se décompose en donnant des produits bruns.

» L'analyse élémentaire donne des nombres concordant avec la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{Az}^2\text{O}^4$.

» L'acide taririque se dissout aisément dans l'acide sulfurique concentré froid en donnant, par fixation de 1^{mol} d'eau, un acide à fonction cétonique, isomère de l'acide cétostéarique (1). Cette préparation est facile et donne des rendements qu'on peut évaluer à 70 pour 100 de l'acide taririque mis en œuvre.

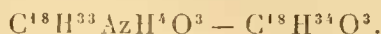
» L'acide cétotaririque brut est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool concentré bouillant.

» A l'état de pureté, il forme de petits feuillets blancs, nacrés, qui fondent à 75° et qui donnent à l'analyse élémentaire des nombres concordant avec la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^3$.

(1) BARUCH, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVII, p. 172.

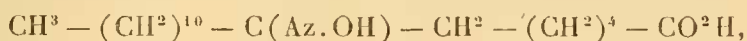
» Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool concentré : 100 parties d'alcool à 95°, à la température de 6°, 5, dissolvent 0^g,640 d'acide cétotaririque, très soluble dans l'alcool bouillant.

» L'acide cétotaririque présente la particularité de donner un sel d'ammonium acide presque insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. La formule de ce sel a été déterminée par l'analyse



Il peut servir à purifier et à séparer l'acide cétotaririque des autres acides gras ⁽¹⁾....

» L'acide cétotaririque donne un acide cétoxymétaririque



corps huileux qui se concrète au froid.

» De ces recherches découle, pour l'acide cétotaririque, la formule constitutionnelle $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{10} - \text{CO} - \text{CH}^2 - (\text{CH}^2)^4 - \text{CO}^2\text{H}$. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de condensation du tétraméthyl-diamidobenzhydrol avec quelques amines primaires aromatiques à position para occupée.* Note de MM. A. GUYOT et M. GRANDERYE, présentée par M. A. Haller.

« Dans l'intention de préparer des dérivés *o.*-amidés du triphénylméthane, nous avons été amenés à condenser le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec plusieurs amines aromatiques à position *para* occupée. Nous pensions que la liaison s'établirait en *ortho* vis-à-vis du groupe — AzH², ainsi que le faisait prévoir une observation due à M. Nölting ⁽²⁾.

» La condensation s'est effectuée dans des conditions identiques à celles indiquées par cet auteur, mais les résultats ont été tout autres.

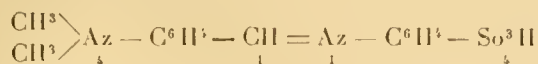
» Notre étude s'est portée sur la *p.*-nitraniline, l'acide sulfanilique et la *p.*-phénylènediamine.

» Le produit à condenser ($\frac{1}{10}$ mol.) est dissous ou mis en suspension dans 100^{cm}³ d'acide chlorhydrique normal; d'autre part, on dissout 27^g ($\frac{1}{10}$ mol.) de tétraméthyl-

⁽¹⁾ Harenfratz a déjà indiqué des sels analogues pour l'acide stéarolique (*Bulletin du Muséum*, février 1902).

⁽²⁾ *Ber.*, t. XXIV, 2^e série, p. 3126; 1891.

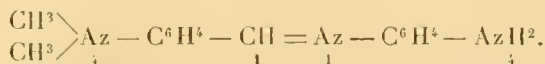
correspondante, la *p*.-diméthylamidobenzylidène-aniline *p*.-sulfonée



qui se scinde sous l'influence des alcalis en *p*.-diméthylamidobenzaldéhyde et en acide sulfanilique.

» On trouve dans la même réaction, et formés par un mécanisme analogue à celui déjà cité au sujet de la *p*.-nitraniline, de la diméthylaniline, la leucobase du violet hexaméthylé et un composé qui se forme en très petite quantité, peut-être le produit de condensation normal que nous nous proposons d'étudier.

» Dans les mêmes conditions, avec la *p*.-phénylènediamine, nous avons obtenu, avec un rendement assez faible, un produit qui n'est autre que la *p*.-diméthylamidobenzylidène-aniline *p*.-amidée, cristaux jaune clair, solubles en un beau rouge dans l'acide acétique glacial,



» En résumé, nous avons préparé, par condensation des amines aromatiques primaires à position *para* occupée avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol, en milieu chlorhydrique dilué, non pas les produits que la théorie faisait prévoir, sauf un (et nous faisons encore à son sujet quelque réserve), mais des corps de condensation anormale : leucoauramine et azométhiques. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles réactions des dérivés organométalliques* (V).

Note de M. E.-E. BLAISE, présentée par M. A. Haller. (Extrait.)

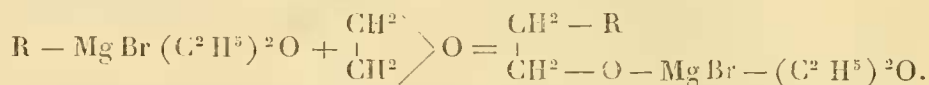
« J'ai déjà indiqué, dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 38) que les dérivés éthéro-organomagnésiens réagissent sur les éthers isocyaniques pour donner naissance à des combinaisons qui, décomposées par l'eau, fournissent des anilides....

» La réaction des dérivés organométalliques sur les éthers isocyaniques, qui constitue une méthode générale de synthèse des acides monobasiques, ne peut être appliquée à la synthèse des acides bibasiques.

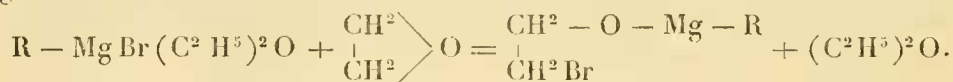
» Lorsqu'on cherche, en effet, à condenser les éthers des acides gras bromés avec l'isocyanate de phényle, en présence du zinc, on n'obtient que des produits de polymérisation de l'éther isocyanique, en particulier l'isocyanurate triphénylique.

» MM. Tissier et Grignard ont montré récemment (*Comptes rendus*,

t. CXXXIV, p. 107) que les dérivés éthéro-organomagnésiens, comme les dérivés organométalliques du zinc (*Berichte*, t. XX, p. 704, R.) réagissent sur le trioxyméthylène pour donner les alcools homologues qu'on peut obtenir ainsi avec facilité. Dans le même ordre d'idées, j'ai examiné l'action des dérivés organomagnésiens sur l'oxyde d'éthylène; on pouvait espérer qu'on obtiendrait ainsi un alcool primaire renfermant deux atomes de carbone de plus que l'iodure alcoolique d'où l'on était parti :

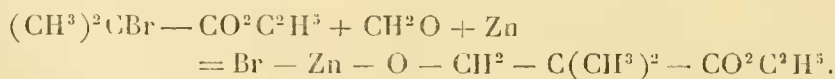


» La réaction, en effet, s'effectue partiellement dans ce sens, mais le produit prédominant qu'elle fournit est la monobromhydrine du glycol. Cette réaction met donc en évidence un nouveau mode de condensation des dérivés organomagnésiens; tandis que ces dérivés se scindent ordinairement en un radical carboné, R, et un groupement Mg X, où X représente un atome d'élément halogène, on observe, au contraire, dans le cas présent, un dédoublement en un radical R — Mg — et un atome d'halogène :



» Enfin, je m'occupe actuellement de la condensation des éthers des acides gras bromés avec le trioxyméthylène, en présence du zinc. Cette condensation s'effectue en effet, lorsqu'on opère dans des conditions convenables et conduit aux éthers des β oxyacides primaires.

» On a, par exemple,



» La méthode est générale et permettra de préparer les β oxyacides primaires, mono ou disubstitués en α , et dont on ne connaît guère qu'un représentant : l'acide hydracrylique. Elle permettra de même de préparer, par simple déshydratation, les acides non saturés qui correspondent aux oxyacides monosubstitués en α .

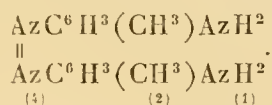
» Parmi les éthers que cette méthode m'a déjà fournis, je mentionnerai en particulier l'oxypivalate d'éthyle, $CH^2 OH - C(CH^3)^2 - CO^2 C^2 H^5$ qui bout à 85°-87° sous 16^{mm} et dont l'acide cristallise en longues aiguilles dans le chloroforme. En traitant l'éther par le pentabromure de phosphore, on

obtient le bromopivalate d'éthyle, doué d'une odeur agréable et qui bout à 89°-90° sous 25^{mm}. C'est donc là un moyen d'obtenir les dérivés bromés des acides disubstitués en α , qu'aucune méthode ne permettait jusqu'ici de préparer... »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des sulfures, des sulfites et des hydrosulfites sur les matières colorantes azoïques nitrées.* Note de MM. ROSENSTIEHL et SUAIS, présentée par M. A. Haller. (Extrait.)

« L'action d'une solution alcaline de glucose sur les matières colorantes azoïques nitrées a précédemment été étudiée par l'un de nous. Quand cette action est ménagée, le groupement — Az = Az — est respecté tandis que seul le groupe AzO² est attaqué.

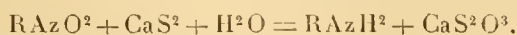
» Deux molécules du corps nitré perdent trois atomes d'oxygène sur les quatre qui sont unis à l'azote et il se forme un dérivé d'azoxyamine. On a obtenu ainsi des matières colorantes nouvelles, teignant le coton non mordancé. Le quatrième atome d'oxygène résiste à tel point que, quand on réussit à l'enlever, la matière colorante elle-même est détruite par suite de la scission de la molécule azoïque. On obtient ainsi les azoamines libres correspondantes, par une réaction très nette. Une nouvelle azoamine a été obtenue par ce procédé, c'est la para-azoorthotoluidine



Cependant, dans ce cas, la réduction a été trop loin. Elle a porté à la fois sur le groupe nitré et sur le groupe azoïque, ce que l'on eût voulu éviter. Car il y avait quelque intérêt pratique à agir sur le groupe nitré seul sans défaire le groupe azoïque, et de passer ainsi directement des dérivés nitrés aux dérivés d'azoamines.

» Nous avons donc étudié l'action de divers réducteurs sur ces corps complexes nitrés. Nous indiquerons quelques réactions nettes, observées dans le cours de cette étude.

» 1° *Action des sulfures.* — Celle-ci est très complexe, sauf un seul cas, celui où l'on emploie un bisulfure, et qu'on opère à froid et en solution alcaline. On obtient alors un amido dérivé et un hyposulfite, selon l'équation



Il faut éviter un excès de bisulfure.

» La réaction est quantitative, et générale quand le dérivé nitré est soluble dans un liquide alcalin, ce qui est ici le cas.

» 2° *Action des sulfites*. — Les sulfites respectent le groupe AzO^2 et attaquent le groupe $-\text{Az}=\text{Az}-$. On opère en solution alcaline et à chaud; la nitramine est mise en liberté et les rendements sont excellents. Les para et les méta dérivés se comportent de la même manière.

» Il n'en est plus ainsi si l'on opère sur les dérivés d'azoxyamines. Ici se manifeste une différence bien marquée et utilisable.

» Seuls les dérivés de para-azoxyamines sont attaqués, les dérivés méta résistent.

» Par l'action des sulfites sur les matières colorantes dérivées des para-azoxyamines, on a obtenu une série d'azoxyamines libres, dont l'une est nouvelle, c'est la para-azoxyorthotoluidine $\text{O}[\text{Az.C}^{(3)}\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{AzH}^{(1)}]^2$. Elle cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles brunes fusibles à $188^\circ\text{C}.$ – $189^\circ\text{C}.$ L'éther, le chloroforme et la benzine la dissolvent moins bien. Elle possède, au point de vue chimique, les caractères généraux des azoxyamines. Elle est une base faible et une diamine.

» 3° *Action des hydrosulfites*. — Les composés qui résistent aux sulfites, même à chaud, sont aisément attaqués par les hydrosulfites de Schutzenberger; il est rarement nécessaire de chauffer. Chaque goutte du liquide réducteur, en tombant dans la dissolution de la matière colorante, y produit une zone incolore. Quand la décoloration est complète, on trouve l'azoxyamine en suspension dans le liquide; il est aisé de la recueillir et de la purifier.

» Nous avons préparé de la sorte la *méta-azoxyaniline* ⁽¹⁾, fusible à $150^\circ\text{C}.$, obtenue en 1887 par MM. Rosenstiehl et Noeltig ⁽²⁾, décrite depuis par MM. Noeltig et Fourneaux; la *méta-azoxyorthotoluidine*, fusible à 168° , décrite par Limpricht en 1885 et étudiée plus récemment par Graeff ⁽³⁾. Enfin la *méta-azoxyparatoluidine*, fusible à 148° , préparée en 1878 par Duckney ⁽⁴⁾. Le mode d'obtention que nous venons de décrire est plus pratique et donne de meilleurs rendements que celui qui consiste à attaquer les nitramines par les métaux en présence de lessives caustiques.

» 4° En envisageant l'action des divers agents réducteurs sur les deux points sensibles de la molécule, savoir $-\text{Az}=\text{Az}$ et AzO^2 , on voit que les sulfites et les hydrosulfites attaquent exclusivement le premier, sans rien changer à l'état d'oxydation et de liaison de l'azote dans le deuxième; que les bisulfures attaquent nettement AzO^2 en le transformant en AzH^2 ; que la solution alcaline de glucose change à la fois l'état d'oxydation et le mode de liaison du groupe AzO^2 et attaque le groupe $-\text{Az}=\text{Az}$, en scindant la molécule azoïque. . . . »

⁽¹⁾ *Deutsche chem. Ges.*, t. XXX, p. 2930.

⁽²⁾ *Brevet français* n° 184549, 30 juin 1887.

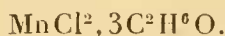
⁽³⁾ *Ann.*, t. CCXXIX, p. 334.

⁽⁴⁾ *Deutsche chem. Ges.*, t. XI, p. 1452.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons de l'alcool avec les chlorures de manganèse et de cobalt. Note de M. F. BOURIGNON. (Extrait.)*

« Le chlorure de manganèse anhydre se dissout rapidement dans l'alcool absolu, quand on les chauffe ensemble au réfrigérant ascendant, en donnant une solution rose pâle.

» La solution, concentrée par distillation de l'alcool, portée ensuite dans le vide sulfurique, abandonne de gros cristaux roses, de composition



» Cette combinaison, chauffée dans un courant de gaz carbonique sec, au bain d'huile, à une température variant de 150° à 200°, perd complètement son alcool sans qu'il se dégage autre chose pendant l'opération, et l'on a un résidu de chlorure anhydre.

» A une température voisine du rouge, il y a réaction entre le chlore de MnCl^2 et l'alcool, avec formation de chlorure d'éthyle manifestée par l'odeur éthérée que possède le gaz à la sortie....

» Ce chlorure alcoolique se présente en masse cristalline rose, mais moins foncée que le chlorure anhydre et le chlorure hydraté. Il agit fortement sur la lumière polarisée; il s'effleurit rapidement dans le vide sec; quand on l'abandonne à l'air, il s'effleurit d'abord par suite du départ d'alcool, mais il ne tarde pas à tomber en déliquescence en absorbant l'humidité de l'atmosphère; aussi se dissout-il dans l'eau très rapidement.

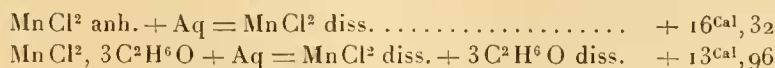
A 18°, 100g d'alcool dissolvent 56g,7 de MnCl^2

A 18°, 100g d'alcool dissolvent 313g,4 de $\text{MnCl}^2 + 3\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$

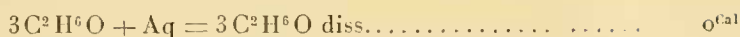
» La densité de cette substance, déterminée en utilisant sa propriété d'être inaltérable dans le toluène, a été trouvée, à 20°, $d_{4^{20}} = 1,35$.

» La chaleur de formation à partir de MnCl^2 sol. et de $3\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ liq. a été établie par dissolution successive, au calorimètre, du chlorure anhydre et de ce composé.

» On a trouvé les nombres suivants, moyenne chacun de trois résultats concordants :



» D'après la formule de Dupré et Page, on a



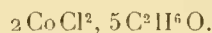
» On en déduit :



en admettant que l'alcool a été complètement déplacé par l'eau.

» 2° *Chlorure de cobalt.* — Le chlorure de cobalt anhydre Co Cl^2 se dissout assez rapidement dans l'alcool (moins vite toutefois que Mn Cl^2) en donnant une solution d'un beau bleu, qui, amenée à concentration, forme une liqueur sirupeuse, restant facilement en sursaturation; en évitant celle-ci, par introduction au moment convenable de cristaux préparés dans une première opération, on obtient des aiguilles bleues, pouvant atteindre 1^{cm} de longueur, extrêmement déliquescentes et très difficiles à manier.

» Je n'ai pu les obtenir avec une composition constante qu'en les soumettant très rapidement à une forte compression, entre deux feuilles de papier filtre. Elles répondent ainsi à la composition



» L'action de la chaleur (150° à 200°), dans un courant de gaz carbonique sec, a donné :

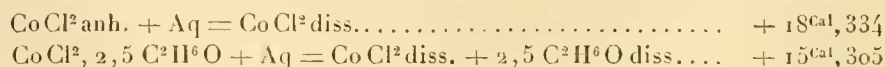
	Trouvé.	Calculé.	
		2 Co Cl ² , 5 C ² H ⁶ O.	Co Cl ² , 2 C ² H ⁶ O.
Perte de poids pour 100 ...	46	46,94	41,4

» Quand on abandonne cette substance, dans le vide sulfurique, à la température ordinaire, l'alcool part très lentement, et, au bout de plusieurs mois, on a un résidu de chlorure de cobalt anhydre.

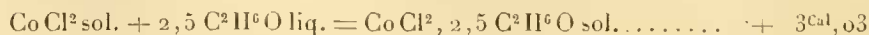
» A 13°, 100^g d'alcool dissolvent 56^g de chlorure anhydre.

» La densité des aiguilles comprimées, prise dans le toluène à 22°, est $d_4^{22} = 1,32$.

» La chaleur de combinaison de Co Cl^2 solide avec $2,5\text{C}^2\text{H}^6\text{O liq.}$ est fournie par les nombres suivants, moyenne chacun de deux déterminations concordantes :



» On en déduit :



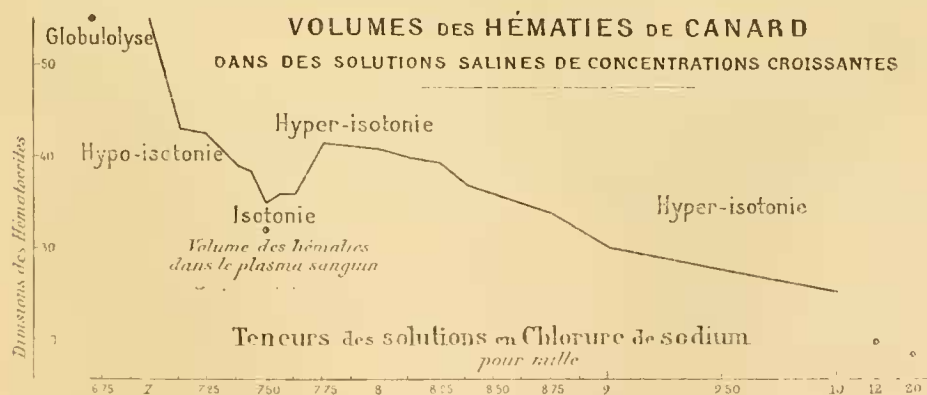
» Le chlorure de nickel anhydre maintenu pendant longtemps dans l'alcool à l'ébullition ne donne qu'une solution limite extrêmement étendue. Par concentration de cette solution, on obtient des cristaux verts, dans lesquels le rapport du chlore au nickel est plus petit que dans le chlorure anhydre.

» *En résumé*, j'ai : 1° obtenu deux nouvelles combinaisons du cobalt et du manganèse avec l'alcool ; 2° déterminé quelques propriétés physiques de ces corps ; 3° différencié le cobalt et le nickel par la solubilité de leurs chlorures anhydres dans l'alcool. »

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Faits en opposition à l'application, sans réserve, des lois de l'osmose aux globules rouges.* Note de MM. H. STASSANO et F. BILLOX, présentée par M. Alfred Giard.

« Les globules rouges, à l'égard de leurs propriétés osmotiques, peuvent être considérés comme étant constitués d'une paroi demi-perméable, renfermant un contenu liquide. Cette conception repose particulièrement sur le principe admis sans conteste, que *le volume globulaire varie en raison inverse de la concentration de la solution.*

» Les observations que nous résumons, dans le diagramme et dans les deux petits Tableaux suivants, montrent que ce principe n'exprime que l'allure générale du phénomène. Le volume des hématies, en effet, au lieu



de diminuer à partir de la solution isotonique, à mesure que croît la concentration, augmente tout d'abord et d'une façon très marquée dans le cas des hématies d'Oiseaux. Avec les hématies de Lapin, l'augmentation de

volume en question ne se produit qu'avec les toutes premières solutions hypertoniques.

Hématies de Pigeon.		Hématies de Lapin.	
Teneur en chlorure de sodium des solutions. — Pour mille.	Hauteurs des colonnes d'hématies. — Divisions des hématocrites.	Teneur en chlorure de sodium des solutions. — Pour mille.	Hauteurs des colonnes d'hématies. — Divisions des hématocrites.
7,25 ^g	54	7,4375 ^g (isotonique)	49
7,50 (isotonique)	47	7,50	52
7,75	54	7,625	49
8,00	56	7,75	46

» D'après Hamburger et Hédin, le volume des hématies reste le même dans une solution saline isotonique à leur sérum. Dans nos nombreuses déterminations, exécutées avec le plus grand soin, le volume total des hématies, sur 0^g,02 de sang, dans la solution isotonique de sel la mieux établie, s'est montré toujours supérieur, de deux à trois divisions d'hématocrite, au volume des hématies demeurées dans leur plasma naturel.

» Le noyau des hématies des Batraciens et des Oiseaux, fixées sur les lames sans qu'elles aient subi, au préalable, le contact de l'eau salée, se teint en vert éclatant par le vert de méthyle, en solution aqueuse, et retient l'éosine, en solution hydro-alcoolique, même après la défibrination du sang (¹). Au contraire, le noyau des hématies qui ont subi l'action, si rapide que ce soit, de n'importe quelle solution saline, de la solution isotonique de chlorure de sodium comprise, se colore en bleu et ne retient pas l'éosine.

» Ces faits accusent, indiscutablement, un changement dans la nature de la réaction de la chromatine. Une modification analogue affecte aussi le protoplasme. Celui-ci, au lieu de garder sa coloration citrine naturelle, prend une teinte vineuse dans les hématies influencées par l'eau salée. Cette teinte est celle du vert de méthyle dans un milieu alcalin.

» Il s'agit, évidemment, d'un échange moléculaire, entre noyau et protoplasme.

» Ces changements moléculaires intérieurs, provoqués par les solutions salines, ont leur répercussion au dehors, malgré que le volume des héma-

(¹) STASSANO, *Comptes rendus*, 23 juillet 1900.

ties ne change pas sensiblement et qu'elles retiennent intégralement l'hémoglobine, dans les solutions isotoniques. L'observation suivante le prouve à l'évidence. Si on lave les hématies dans une solution isotonique de sucre pour les débarrasser complètement du sérum qui les mouille; qu'on sature la bouillie globulaire d'anhydride carbonique; qu'on la mette ensuite en suspension dans la solution isotonique de chlorure de sodium, cette solution devient alcaline et perd une certaine quantité de son chlore. Gürber, à qui l'on doit cette intéressante observation, a prouvé, par des dosages directs, que l'alcalinisation de la solution de sel n'est pas due à une sortie d'alcali hors des hématies, comme Zuntz l'avait cru. Koeppe (1) a expliqué le fait par des passages d'ions, en quantité équivalente, à travers le stroma des globules rouges. Le Travail que MM. Calugareanu et V. Henry (2) viennent de communiquer à l'Académie apporte à cette observation un procédé exact de mesure des électrolytes mis en liberté par les hématies en dehors de leur plasma naturel. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Du volume en Urologie.* Note de M. J. WINTER, présentée par M. Arm. Gautier.

« Quelle est, en Urologie, la signification du volume? De quels éléments immédiats dépend ce volume? On l'ignore absolument. Y a-t-il un volume *normal*? Les éléments de l'urine cheminent dans le sang, libres ou dissimulés; le rein les en extrait; mais cet épuisement a nécessairement une *limite*. Quelle est-elle?

» L'analyse ramène la question à des considérations assez simples.

» J'appelle volume S la totalité du vide vasculaire occupée par la partie dissoute du sang. S est donc une limite supérieure.

» Le sang s'épuisant dans le rein par portions successives, soit V la somme des volumes partiels d'urine, accumulés dans la vessie pendant une révolution sanguine totale; soit r la concentration de ce mélange. La totalité des matières enlevées au sang sera donc Vr .

» D'autre part, sous l'influence de cet épuisement, chaque unité de volume du plasma subit une certaine modification ($c_1 - c_0$), indéterminée, de sa concentration. La modification totale, pour une révolution entière, sera donc $S(c_1 - c_0)$.

(1) *Pflüger's Archiv. f. die g. Physiologie*, Bd LXVII, 1897.

(2) *Comptes rendus*, 24 février 1902.

» Comme la perte du sérum doit être égale au gain urinaire, on aura

$$Vr = S(c_1 - c_0) \quad \text{ou} \quad V = \frac{S}{r}(c_1 - c_0).$$

» Cette relation fixe de suite le nombre et la nature des éléments dont le volume dépend immédiatement. Les quantités S , V , r , qui y figurent, sont complètement déterminées; ce sont, en effet, des entités physiologiques susceptibles d'être mesurées.

» Pour fixer le sens de $(c_1 - c_0)$ qui renferme la part du hasard, calculons la concentration c_2 du plasma *après* son épuisement; sa concentration initiale, celle avec laquelle il arrive au rein étant c_1 ; on trouve

$$c_2 = \frac{Sc_1 - Vr}{S - V};$$

c'est le rapport entre la matière dissoute et le volume du sérum qui subsistent après l'épuisement.

» Mise sous la forme $\frac{V}{S} = \frac{c_2 - c_1}{c_2 - r}$, cette expression montre que tant que V est plus petit que S , ce qui est indispensable, r reste inférieur à c_1 : ce qui signifie que la concentration de l'urine *ne peut jamais atteindre celle du sérum circulant*.

» L'expérience vérifie ce fait simple, que je ne trouve signalé nulle part. Il en résulte que l'action rénale, quel qu'en soit le mécanisme, opère une *sélection* parmi les éléments actuels du sérum. Cette sélection représente un certain travail. C'est de ce travail que je me propose de m'occuper aujourd'hui. Je montrerai, ultérieurement et peu à peu, les conséquences de cette étude ainsi présentée.

» A cet effet, et pour abréger les explications, je vais invoquer un postulat qui est déjà dans l'esprit de tout le monde, que les faits justifient et qui découle directement du principe de l'automatisme de la vie réglant la constance du régime constitutionnel de l'organisme.

» Le voici: *Le plasma arrive au rein avec son volume S et un excès de matières dissoutes; il quitte le rein avec son volume diminué et, sous une concentration augmentée, avec sa quantité normale, Sc_0 , de matières dissoutes.*

» S'il en était autrement, le sérum subirait les plus étranges modifications.

» En appliquant cet énoncé à l'équation $c_2 = \frac{Sc_1 - Vr}{S - V}$, celle-ci se résout en deux autres, particulières à notre cas :

$$Sc_1 - Vr = Sc_0 = c_2(S - V).$$

» c_0 est, pour le sérum, ce *niveau constitutionnel constant* que le travail

des organes s'emploie incessamment à modifier et à rétablir. Il répond à l'abaissement limite ($-0^{\circ},55$) du point de congélation que j'ai signalé en 1895. S est une constante *actuelle* de l'individu; elle se modifie à travers la vie.

» La première de ces équations peut s'écrire : $S(c_1 - c_0) = Vr$. C'est alors celle que, plus haut, j'ai établie directement. Mais ici $(c_1 - c_0)$ se précise : c'est, par unité de volume de plasma, l'*excès* de matières dont le sang s'est chargé pendant la révolution sanguine qui finit. $S(c_1 - c_0)$ est donc l'*épave* d'un travail *déjà effectué*. C'est le travail *actuel* du rein qui doit l'éliminer. On confond invariablement ces deux travaux absolument distincts.

» La deuxième, $c_2(S - V) = Sc_0$, représente l'état final du sérum épuisé. Si l'épuisement s'arrête à la concentration c_2 , c'est qu'à cette concentration la résistance qu'oppose le sérum à l'épuisement fait équilibre à l'aspiration rénale. Ce point est capital.

» De cette résistance je veux seulement dire ici qu'elle est due aux liaisons qui, dans l'enceinte de la dissolution sanguine, existent entre les éléments dissous et le dissolvant dont elles *gênent* la libre expansion en dehors des limites de cette enceinte.

» En diminuant le volume par voie de sélection, dont l'évaporation est le mode le plus connu et le plus simple, on exalte cette résistance parallèlement à la concentration effectuée, tant qu'il ne se produit aucun changement d'état dans le milieu. Dans ces limites l'épuisement serait totalement réversible par voie de *détente osmotique* ⁽¹⁾ si l'urine cessait de cheminer dans le rein et d'y subir certaines modifications.

» D'après cela, en considérant : 1° que le travail de détente, s'il se produisait, serait égal au travail d'épuisement; 2° que, dans la limite des faibles épuisements, en jeu ici la force avec laquelle se ferait cette détente serait à tout instant *proportionnelle* à la concentration, on peut calculer le travail d'épuisement par le rein, au moyen de la concentration, à un facteur constant près.

» L'équation $Sc_0 = c_2(S - V)$, ci-dessus, spécifie, en effet, que le produit cS , dont l'état final est $(S - V)c_2$, est constant pendant l'épuisement.

» En posant $Sc_0 = k$ on a donc, à un moment donné : $c = \frac{k}{S}$ comme force proportionnelle unique.

(1) Toute action osmotique est un effet de *détente* de la dissolution active. L'épuisement du sang, dans le rein, ne saurait être considéré comme un travail osmotique direct, car le sérum est *épuisé* et non *épuisant*, et l'urine entraînée ne saurait être à la fois le *produit* et la *cause* de cet épuisement.

» Le travail élémentaire de cette force, pendant un temps très court, est $-\frac{k}{S} dS$ (le signe — correspond à l'épuisement).

» En intégrant entre les limites S et $(S - V)$ on trouve, pour le travail total, pendant *une* révolution sanguine, et à un facteur constant près, l'expression Sc_0 Lognat. $\frac{S}{S-V}$.

» Les applications que l'on peut faire de cette expression sont fort intéressantes dans la pratique. Je me propose d'en donner des exemples et d'indiquer une conséquence qui s'en dégage immédiatement. »

MÉDECINE. — *Emploi de l'arc électrique au fer, en Photothérapie.* Note de MM. **ANDRÉ BROCA** et **ALFRED CHATIN**, présentée par M. d'Arsonval.

« Depuis quelques mois, des essais ont été faits pour appliquer à la Photothérapie l'arc électrique au fer (Bang, Strebel, Muller, Drossbach). L'un de nous, en collaboration avec M. Pellin, est arrivé à réaliser cet arc commodément, et avec une très grande puissance. Les arcs obtenus sont parfaitement stables à des régimes compris entre 12 et 35 ampères, sous un voltage variant de 32 à 45 volts, et peuvent se produire avec des régulateurs automatiques ou des régulateurs ordinaires.

» Le premier point remarquable est que le cratère positif est fort peu éclatant, fait déjà connu depuis longtemps, et que le foyer de radiation est constitué essentiellement par les vapeurs incandescentes. Quand on place la main à 10^{cm} de cette source, on n'éprouve pas de sensation de chaleur pénible, alors qu'il est impossible de la maintenir à cette distance d'un arc ordinaire de même puissance. Les effets actiniques sont, au contraire, extrêmement intenses. Le papier photographique au citrate d'argent pour le tirage des positifs est réduit au rouge très foncé en 5 secondes à 10^{cm} de l'arc.

» Nous avons pensé qu'il serait utile d'appliquer ces moyens puissants à la Photothérapie, instituée il y a quelques années par Finsen. La grande diminution de la chaleur rayonnée et l'augmentation de la puissance actinique nous ont, en effet, permis de simplifier beaucoup les appareils et d'obtenir des réactions cutanées très intenses. Nous n'attachons pas une trop grande importance à ces réactions visibles à brève échéance, car l'expérience quotidienne nous apprend qu'elles sont souvent trompeuses ;

une forte phlyctène n'est pas toujours l'indice d'une réaction curative profonde. Qu'on emploie l'appareil original de Finsen ou celui de Lortet et Genoud, on ne peut être certain des effets qu'à longue échéance. Il en sera probablement de même avec notre appareil. Cependant, nous avons obtenu des résultats assez encourageants pour nous permettre de publier dès aujourd'hui notre méthode.

» Nous avons pu, grâce à l'obligeance de M. Gastou, traiter à l'hôpital Saint-Louis des malades atteints de lupus de Willan. L'arc a tout d'abord été produit dans l'appareil Lortet et Genoud, où il brûle à feu nu; le malade en est séparé par un écran métallique à double paroi, qui porte en son centre un compresseur de quartz, également à double paroi; le tout est réfrigéré par un courant d'eau. Cette première expérience nous a montré que l'eau ne chauffait pas sensiblement, et que l'arc au fer à feu nu était un véritable danger pour les assistants, même à grande distance. L'infirmier chargé du réglage de l'arc a eu une conjonctivite assez grave, et trois personnes ont eu des érythèmes avec desquamation persistant pendant huit jours.

» Nous avons alors produit l'arc au moyen d'un régulateur ordinaire enfermé dans un tube métallique de 0^m,14 de diamètre, percé d'un trou de 0^m,03, auprès duquel nous plaçons la région à traiter:

» L'absence de chaleur, ci-dessus mentionnée, nous a permis de supprimer complètement les réfrigérants, et de réaliser alors très aisément une bonne compression, forte et régulière. On sait toute l'importance que cela présente, car sans cela les hématies absorbent la radiation en la transformant en chaleur. De plus la suppression de l'eau augmente certainement l'effet actinique, car on ne peut employer d'eau distillée, ni d'eau filtrée.

» Nous avons pu employer une simple lentille de quartz portée dans une monture métallique convenable ajustée à la tête du patient. La compression étant ainsi bien faite, celui-ci peut, sans aucune gêne, et sans échauffement de ses tissus, rester à 7^{cm} ou 8^{cm} de l'arc. Il faut éviter que la lumière tombe sur la monture métallique du compresseur quand celle-ci est noircie, car alors elle s'échauffe rapidement et brûle le malade. Cette expérience est instructive; elle nous montre que l'énergie rayonnée est grande, puisqu'elle échauffe fortement les corps susceptibles de la transformer en chaleur. Nous devons donc nous attendre à des actions chimiques très intenses sur la peau, puisque celle-ci ne chauffe pas et absorbe cependant les radiations.

» Les neuf lupus de Willan que nous avons traités ont subi des expositions de 15 minutes, 20 minutes ou 25 minutes à 7^{cm} ou 8^{cm} d'un arc de 15 à 20 ampères. Les poses ont varié suivant l'intensité objective des lésions. Les réactions ont toujours été très intenses, avec soulèvement de l'épiderme et phlyctène se produisant de 12 heures à 48 heures après la séance. La phlyctène étant desséchée, on trouve, en enlevant la couche cornée, le derme à nu, les régions saines périnodulaires à peine touchées et les nodules lupiques profondément atteints, puisqu'ils sont remplacés par de petites excavations de plus de 1^{mm}. Nous observons ainsi l'action élective de la lumière sur les tissus malades déjà indiquée par Finsen. Dans deux de nos cas, de *lupus non*

exedens, mais à tendance hypertrophique, une seule séance a produit la même excavation que sur les nodules non hypertrophiques.

» En somme, nous avons pu supprimer complètement les réfrigérants même à 8^m d'un arc de 20 ampères, nous avons réalisé simplement une excellente compression, et ces conditions, jointes à la grande intensité actinique de notre arc, nous ont permis d'obtenir ces résultats qui nous font bien augurer de l'avenir. »

BOTANIQUE. — *Le Pachypodium Rutenbergianum, textile de Madagascar.*

Note de M. HENRI JUELLE, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Les échantillons de la plante citée dans le titre de cette Note nous ont été envoyés de Madagascar sous le nom de *Bontaka*, par M. Perrier de la Bathie. L'envoi attira d'autant plus rapidement notre attention que nous connaissions depuis longtemps, mais sans savoir quelle était la plante productrice, la filasse de *Bontaka*.

» Les spécimens que nous avons reçus nous ont permis immédiatement de reconnaître que les *Bontaka* sont des Apocynées appartenant au genre *Pachypodium*; mais, cet envoi présentait un autre intérêt : il nous permettait de donner les caractères botaniques d'une espèce qui a été jusqu'alors très incomplètement décrite.

» Les *Pachypodium* de Madagascar actuellement connus sont : le *P. Rutenbergianum* Vatke, le *P. brevicaule* Bak., le *P. cactipes* K. Sch., le *P. densiflorum* Bak.

» Mais Vatke, qui a signalé la première de ces quatre espèces, n'en a connu que les fleurs; la description qu'il en donne est très incomplète; et elle l'est tellement que nous n'aurions pas osé affirmer l'identité de nos échantillons avec l'espèce de Vatke sans un contrôle plus direct. Nous avons donc prié M. K. Schumann de vérifier si les fleurs de l'herbier du Muséum de Berlin étaient semblables aux nôtres. M. Schumann nous a répondu : « Elles conviennent, en effet, point par point. »

» Voici donc la description de cette plante, dont les Sakalaves utilisent les filaments fibreux dans le Bouéni et le Ménabé.

» C'est, nous dit M. Perrier de la Bathie, un arbre cactiforme de 3^m à 4^m de hauteur, et dont le tronc, épaissi à la base, diminue rapidement de grosseur vers son sommet, où il porte quelques rameaux étalés.

» Son diamètre, près du sol, est de 30^{cm} à 50^{cm}, et, à la naissance des rameaux, de 20^{cm} à 35^{cm}. Il est couvert d'aiguillons droits coniques.

» Les rameaux, dont les fleurs et les feuilles sont localisées aux extrémités, qui sont obtuses et épaisses, portent des aiguillons plus robustes et plus nombreux que ceux du tronc. Les feuilles n'apparaissent qu'après la floraison.

» Les feuilles, disposées en spirale comme chez toutes les espèces du genre, sont glabres, ovales, allongées, aiguës aux deux extrémités, assez longuement pétiolées. Le limbe a ordinairement 17^{cm} à 20^{cm} de longueur, sur 3^{cm},5 à 4^{cm},5 de largeur; le pétiole a 3^{cm} à 4^{cm} de longueur et est muni, à sa base, de deux petits aiguillons, de nature probablement stipulaire.

» La nervure principale du limbe est fortement proéminente sur la face inférieure; et il en part, presque à angle droit, une trentaine de paires de nervures secondaires, très rapprochées, bien nettes, avec lesquelles alternent, en outre, souvent d'autres nervures secondaires plus fines.

» Avant que ces feuilles apparaissent, les fleurs, aux extrémités des rameaux, paraissent en ombelles terminales. En réalité, elles sont solitaires aux aisselles des feuilles, chacune sur un pédicelle court (1^{cm} environ).

» Les lobes du calice sont triangulaires, aigus, de 4^{mm} environ de longueur, sur 1^{mm},5 à 2^{mm},5 de largeur.

» La corolle, lorsqu'elle est encore en bouton, est tubulaire dans sa partie inférieure, avec un rétrécissement au-dessus du calice; et cette partie tubulaire est surmontée d'une partie sphérique, dont le sommet se prolonge en une longue pointe conique, où l'enroulement des lobes forme une spirale s'élevant de droite à gauche.

» Après l'épanouissement, le tube, qui est verdâtre extérieurement et jaunâtre intérieurement, a 3^{cm} environ de longueur (1^{cm} dans la partie rétrécie et 2^{cm} dans la partie plus large); les lobes, blancs, contournés vers la droite, ont 4^{cm} à peu près de longueur sur 1^{cm},5 de largeur.

» Les étamines sont incisées, par des filets courts, larges et très velus, au niveau de l'élargissement du tube corollaire. Les anthères, sagittées, aiguës, ont 13^{mm} de longueur.

» Les fruits sont de doubles follicules parallèles, à péricarpe ferme, très noir. Ils sont un peu aplatis, aigus au sommet, et ont de 20^{cm} à 25^{cm} de longueur sur 1^{cm},5 de largeur.

» A l'intérieur sont d'innombrables graines ovales, arrondies à la base et rétrécies au sommet, qui est muni d'une aigrette. Cette aigrette est longue de 4^{cm}; la graine a 12^{mm} de longueur sur 6^{mm} de largeur vers l'extrémité inférieure. »

GÉOLOGIE. — *Sur quelques roches filoniennes qui traversent la dunité massive du Kosvinsky (Oural du Nord)*. Note de M. L. DUPARC, présentée par M. Fouqué.

« J'ai précédemment signalé au Kosvinsky-Kamen (¹) la présence de dunités massives formant exclusivement une arête rocheuse importante

(¹) L. DUPARC et F. PEARCE, *Comptes rendus*, 16 septembre 1901.

qui flanque cette montagne vers l'Ouest. L'an dernier, j'ai retrouvé les mêmes roches dans l'éperon qui termine le Koswinsky vers le Nord-Est. La dunite forme ici un véritable batholithe intrusif dans la koswite qui en circonscrit de toutes parts les affleurements. Cette dunite est pétrographiquement identique à celle que nous avons décrite antérieurement, mais elle est ici accompagnée de roches fort curieuses, nouvelles dans cette formation.

» En effet, à la surface du sol, sur la dunite en place morcelée par l'érosion atmosphérique, on trouve de petits cailloux quadrangulaires d'une roche aplitique blanche, et d'autres noirâtres d'aspect fort différent, mais qui paraissent les uns comme les autres semés en traînées par une main intelligente. L'absence de phénomènes glaciaires dans la région écarte d'emblée toute idée d'une origine exotique, et un examen plus approfondi m'a permis de me convaincre que ces divers petits cailloux sont des débris de filonnets de roches variées, qui traversent la dunite, et sont décortiqués et morcelés par suite de la désagrégation de celle-ci.

» J'ai observé parmi ces roches filoniennes les types pétrographiques suivants :

» I. Une *granulite filonienne à plagioclases* (plagiaplite). C'est une roche grenue, saccharoïde, holocristalline, formée par l'association d'un mica noir rare avec des plagioclases et du quartz abondants. La biotite est uniaxe négative, avec un polychroïsme intense dans les tons bruns; elle renferme un peu de zircon. Les plagioclases sont excessivement abondants et toujours zonés, avec décroissance continue de l'acidité de la périphérie vers le centre. La bordure est fréquemment de l'oligoclase-albite, le centre du labrador Ab_1An_1 ou de l'andésine. Le quartz abonde; la structure est panidiomorphe grenue. Au point de vue chimique, cette roche est caractérisée à la fois par son acidité (73 pour 100 de silice) et sa teneur en chaux (4 pour 100 de chaux).

» II. Une *albitite*. J'appelle ainsi une roche holocristalline, d'un gris assez foncé, qui, sous le microscope, présente une structure panidiomorphe grenue, et qui est formée presque exclusivement d'albite, jointe à un peu de sphène, et à un minéral ferromagnésien très rare, complètement décomposé et remplacé par quelques plages de chlorite vert pâle. Le quartz fait ici absolument défaut; les feldspaths oscillent entre Ab et Ab_4An_1 ; le sphène, assez abondant, présente la forme dite *en fuseau*; il est libre ou inclus dans les feldspaths. La roche est très dynamo-métamorphique. La composition chimique correspond presque à celle de l'albite.

» III. Une *diorite anorthique*. C'est une roche holocristalline, mélanocrate, à grain moyen, composée principalement d'une hornblende très polychroïque en cristaux courts et trapus formant par leur enchevêtrement un réseau serré, qui emprisonne çà et là une petite plage feldspathique.

» L'amphibole s'éteint à 22° sur $g^1 = (010)$, la bissectrice $= np$, l'angle $2V$ dépasse 70° , $nq - np = 0,023$, $ng =$ vert très foncé, $np =$ jaune verdâtre pâle. Elle renferme

en inclusions des grains quasi octaédriques de magnétite, puis des apatites assez grosses et terminées. Le feldspath est toujours altéré, de nombreuses déterminations ont montré exclusivement l'anorthite. La basicité de cette roche est très grande (40 pour 100 de SiO_2).

» IV. Une *wehrlite*. On trouve *in situ* des filonnets de cette roche dans la dunité. Elle est holocristalline, de couleur très foncée, formée exclusivement par du pyroxène, de la hornblende, de l'olivine, de la magnétite, puis des spinelles chromifères. Le pyroxène est incolore et, par ses propriétés optiques, se rattache au groupe du diopside. La hornblende est, en général, peu colorée, faiblement polychroïque; elle renferme, comme le pyroxène, des inclusions de magnétite. L'olivine est plutôt rare et de première consolidation; elle est craquelée et fréquemment transformée en minéral rouge secondaire. Les spinelles chromifères, d'un vert brunâtre, sont disséminés dans les minéraux précités. La présence simultanée dans la dunité massive de roches filoniennes feldspathiques hyperacides et de roches mélanocrates ultrabasiques est un fait digne de remarque; j'ai récemment observé un phénomène analogue sur le Koswinsky même où j'ai en deux endroits trouvé des roches filoniennes feldspathiques traversant la koswite. »

M. GUÉDRAS adresse une Note « Sur la toxicité du sulfate de plomb ».

A 4 heures un quart l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 3 MARS 1902.

Travaux du Congrès international de Physique, réuni à Paris en 1900, rassemblés et publiés par CH.-ED. GUILLAUME et L. POINCARÉ, Secrétaires généraux du Congrès; t. IV : *Procès-verbaux, Annexes. Liste des Membres*. Paris, Gauthier-Villars, 1901; 1 vol. in-8°.

Contribution à l'étude des alliages, par MM. H.-W. BAKUIS ROOZEBOM, AD. CARNOT, G. CHARPY, H. LE CHATELIER, H. GAUTIER, ED. GOUTAL, GUILLAUME, F. OSMOND, ROBERTS AUSTEN, M^{me} SKŁODOWSKA CURIE, sous la direction et le contrôle de la Commission des Alliages, 1896-1900. Paris, typ. Chamerot et Renouard, 1901; 1 vol. in-4. (Présenté par M. Haton de la Goupillière.)

Influence des basses pressions barométriques sur la fréquence des aurores polaires, par M. HENRI STASSANO. (Extr. des *Annales de Géographie*, t. XI, 1902.) Paris, Armand Colin; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Mascart, hommage de l'auteur.)

La Chimie alimentaire dans l'œuvre de Parmentier, par A. BALLAND. Paris, J.-B. Baillièrre et fils, 1902; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Fantaisie arithmétique, par PROSPER DE LAFITTE. Agen, Imprimerie moderne, 1902; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Études d'Anatomie humaine, d'Anatomie comparée et d'Anthropologie, par le Dr A.-F. LEDOUBLE. Tours, 1901; 1 fasc. in-12. (Hommage de l'auteur.)

Nouvelle théorie météorologique et cosmographique. Résumé; par Monméja. Villeneuve-sur-Lot, imp. Calixte Leygues, s. d.; 1 fasc. in-12. (Hommage de l'auteur.)

Les ennemis du blé, essai d'Entomologie pratique, par G. FABIUS DE CHAMPVILLE, Paris, F. de Launay, 1901; 1 vol. in-8°.

Description des machines et procédés pour lesquels des brevets d'invention ont été pris sous le régime de la loi du 5 juillet 1884, publiée par les ordres de M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie. Publication in extenso, janvier 1900. Paris, Imprimerie Nationale, 1901; 1 vol. in-8°.

Annales des Ponts et Chaussées, 8^e série, 71^e année, 1901, 3^e trimestre, 1^{re} et 2^e Parties. Paris, E. Bernard et C^{ie}; 1 vol. et 1 fasc. in-8°.

Annales du Musée d'Histoire naturelle de Marseille; t. VI: *Section de Zoologie*, dirigée par le prof. A. VAYSSIÈRE, 1900-1901. Marseille, 1901; 1 fasc. in-4°.

Bulletin de la Société d'Anthropologie de Lyon; t. XX, janvier-décembre 1901. Lyon, H. Georg; Paris, Masson et C^{ie}, 1902; 1 vol. in-8°. (A suivre.)

ERRATA.

(Séance du 24 février 1902.)

Note de M. *Edmond Perrier*, Sur l'origine des formations stoloniales chez les Vers annelés :

Page 455, ligne 2 en remontant, *au lieu de* il fait remarquer, *lire* M. le Dr Viguiier fait remarquer.

Même page, dernière ligne, *au lieu de* *Tripanonyllis*, *lire* *Tripanosyllis*.

Même page, ligne 17 en remontant, *au lieu de* Naïodomorphes, *lire* Naïdomorphes.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 MARS 1902.

PRÉSIDENCE DE M. BOUQUET DE LA GRYE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. LE PRÉSIDENT, en ouvrant la séance, s'exprime comme il suit :

« Nous avons assisté hier, au Muséum, à la plus touchante des cérémonies.

» A l'occasion du cinquantenaire du professorat de M. Gaudry, le directeur du Muséum, les élèves, les admirateurs de la science de notre confrère et ses nombreux amis étaient venus lui apporter le témoignage de leur estime, de leur respect et de leur affection.

» La plupart des Sociétés savantes de France et de l'Europe avaient envoyé des adresses à M. Gaudry ; plusieurs d'entre elles ont été lues par des savants étrangers.

» M. Liard, en remettant à M. Gaudry une belle médaille qui reproduisait ses traits, l'a félicité au nom du Ministre de ces témoignages unanimes qui prouvaient le rang éminent occupé par lui parmi les paléontologistes et faisant ainsi le plus grand honneur à la France et j'ajoute à notre Académie. »

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce à l'Académie que le Tome CXXXII des *Comptes rendus* (1^{er} semestre 1901) est en distribution au Secrétariat.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un nouvel hydrure de silicium.*

Note de MM. H. MOISSAN et S. SMILES.

« Les combinaisons de l'hydrogène et du silicium sont peu nombreuses ; deux seulement sont connues : l'une, gazeuse, découverte par Buff et

Wöhler ⁽¹⁾ en 1857 et répondant à la formule SiH^4 ; l'autre, solide, préparée par M. Ogier ⁽²⁾ sous forme d'un enduit jaune par l'action de l'effluve sur l'hydrogène silicié et ayant pour formule $(\text{Si}^2\text{H}^3)^{(n)}$.

» L'hydrure de silicium gazeux SiH^4 ou hydrogène silicié a été obtenu par Buff et Wöhler en décomposant l'eau par un courant électrique au moyen d'une électrode d'aluminium riche en silicium, puis il a été préparé par Wöhler en faisant réagir l'acide chlorhydrique étendu sur un siliciure impur de magnésium.

» On sait que Friedel et Ladenburg ⁽³⁾, dans leurs belles recherches sur la chimie organique du silicium, ont obtenu cet hydrogène silicié à l'état de pureté par l'action curieuse du sodium sur l'éther siliciformique tribasique.

» Nous avons repris cette étude en essayant d'appliquer à l'hydrogène silicié produit par la méthode de Wöhler le procédé de fractionnement que l'un de nous a déjà utilisé, en collaboration avec M. Lebeau, pour la préparation et la séparation de nouveaux composés gazeux tels que les fluorures de soufre ⁽⁴⁾.

» *Préparation du siliciure de magnésium.* — Pour préparer ce composé, on emploie du magnésium pilonné en poudre fine, tel que l'industrie le livre à la photographie. Cette poussière métallique est d'abord lavée à l'éther pour dissoudre les matières grasses qu'elle contient, puis soumise à l'action d'un électro-aimant puissant pour enlever les parcelles de fer qu'elle renferme. Le métal, séché lentement dans l'hydrogène, est mélangé avec soin à du silicium cristallisé en poudre très fine, silicium préparé par le procédé de M. Vigouroux ⁽⁵⁾. On emploie 14^g, 2 de silicium et 24^g, 3 de magnésium, mélange qui répond à la formule SiMg^2 . Après calcination pendant 1 heure 30 minutes, au rouge, dans un tube de porcelaine tra-

⁽¹⁾ BUFF et WÖHLER, *De quelques nouvelles combinaisons du silicium* (Poggendorff's Annalen, t. CII, et Annales de Chimie et de Physique, 3^e série, t. LII, 1858, p. 257).

⁽²⁾ OGIER, *Recherches thermiques sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium* (Annales de Chimie et de Physique, 5^e série, t. XX, 1880, p. 5).

⁽³⁾ FRIEDEL et LADENBURG, *Sur le silicichloroforme et sur quelques composés qui en dérivent* (Annales de Chimie et de Physique, 4^e série, t. XXIII, 1871, p. 430).

⁽⁴⁾ H. MOISSAN et P. LEBEAU, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 865.

⁽⁵⁾ VIGOUROUX, *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. XII, p. 153.

versé par un courant d'hydrogène pur et sec, on obtient une masse friable de couleur bleutée. Il est facile d'en séparer, par décantation dans l'eau et lavage avec une solution étendue de chlorhydrate d'ammoniaque, des portions qui paraissent cristallines et qui nous ont donné à l'analyse les chiffres suivants : Si, 36,99; Mg, 62,92.

» Ces chiffres sont très voisins de la formule SiMg^2 , qui exigerait Si, 36,84 et Mg, 63,15. Mais, en réalité, on retrouve dans cette matière bleue les proportions de silicium et de magnésium que l'on a employées, sans qu'il y ait eu formation d'un composé défini. Il suffit, en effet, de traiter ce composé bleu par quelques acides étendus pour reconnaître qu'il contient un ou plusieurs siliciures en présence d'un excès de métal.

» Quoiqu'il en soit, ce siliciure de magnésium impur, de couleur bleue, traité par l'acide chlorhydrique étendu, fournit un gaz spontanément inflammable à l'air, c'est-à-dire renfermant de l'hydrogène silicié ordinaire Si H^1 .

» Nous savons, par les expériences de Buff et Wöhler et celles de Friedel et Ladenburg, que l'hydrogène silicié gazeux de formule Si H^1 , traité par une solution de potasse ou de soude, fournit quatre fois son volume d'hydrogène, en même temps qu'il produit un silicate alcalin



» En appliquant cette réaction à l'hydrogène silicié, préparé par la décomposition de notre siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique étendu, on reconnaît facilement que le gaz produit est de l'hydrogène ne renfermant que 4 à 5 pour 100 d'hydrogène silicié : Si H^1 (¹).

» Malgré ce faible rendement, il était possible d'appliquer à ce mélange gazeux le procédé de fractionnement employé pour les fluorures de soufre.

» *Préparation de l'hydrogène silicié.* — Dans un flacon de 500^{cm³} refroidi extérieurement nous plaçons 5^g de siliciure de magnésium, en présence de 200^{cm³} d'eau. L'acide chlorhydrique sera versé petit à petit par un tube abducteur vertical. Le gaz recueilli traversera un petit barboteur contenant quelques centimètres cubes d'eau, puis sera lentement séché au

(¹) Après décomposition par la soude, nous avons vérifié par une analyse eudiométrique la pureté de l'hydrogène.

moyen d'un long tube rempli d'acide métaphosphorique (1). Enfin, il sera conduit dans un petit tube en U qui servira de condensateur et qui sera maintenu à une très basse température, au moyen d'oxygène ou d'air liquide. Ce tube en U est terminé à sa partie inférieure par une petite ampoule dans laquelle peuvent couler les liquides qui seront condensés. Enfin, au moyen d'un robinet à trois voies, et d'un petit gazomètre à mercure, il est facile de recueillir les gaz qui passent dans l'appareil ou de les laisser se dégager soit sur l'eau, soit sur le mercure.

» Nous ajouterons que, dès le début de l'expérience, tout l'appareil est traversé par un courant d'hydrogène pur et sec, afin de balayer avec soin l'oxygène qu'il peut contenir.

» Dans ces conditions, l'attaque du siliciure de magnésium doit être faite assez lentement, et l'on met environ 2 heures pour dissoudre 5^g de ce composé.

» Si l'on réalise cette expérience en entourant le petit tube en U d'un mélange réfrigérant d'acétone et d'acide carbonique solide à la température de -80° , on ne recueille qu'une trace de corps liquide.

» L'hydrogène silicié qui se dégage prend feu constamment au contact de l'atmosphère, possédant une flamme très blanche qui produit d'abondantes fumées de silice.

» Si nous refroidissons maintenant le tube en U à une température comprise entre -180° et -200° , au moyen d'air liquide, le résultat est différent. On voit se condenser un corps solidé blanc et le gaz qui se dégage perd, pendant la plus grande partie de l'expérience, la propriété de s'enflammer au contact de l'air. Ce gaz renferme encore cependant une petite quantité d'hydrogène silicié. 4^{cm³},44, traités par une solution concentrée de potasse, nous ont fourni un volume de 4^{cm³},70, c'est-à-dire en contiennent une proportion de 1,9 pour 100.

» Le résidu de la réaction par l'alcali était de l'hydrogène pur, ainsi que l'analyse eudiométrique l'a démontré.

» Lorsque la décomposition du siliciure de magnésium est terminée, on isole, au moyen d'un robinet, l'appareil producteur de gaz, et l'on procède au fractionnement de l'hydrogène silicié, qui s'est condensé à l'état solide dans le tube en U. Dès que la température s'élève, ce solide se transforme

(1) Nous avons vérifié, dans des expériences préalables, que l'acide métaphosphorique n'avait pas d'action sur l'hydrogène silicié gazeux.

en un liquide incolore qui entre bientôt en ébullition et qui fournit du gaz hydrogène silicié que l'on recueille dans le petit gazomètre à mercure. Enfin, lorsque le tube en U a repris la température du laboratoire, il renferme encore un liquide que nous allons étudier tout d'abord. Cette expérience répétée une douzaine de fois avec des siliciures de magnésium provenant de différentes opérations a toujours donné les mêmes résultats.

» *Hydruure de silicium liquide.* — Nous avons obtenu ainsi un liquide mobile et incolore dont le point d'ébullition est voisin de $+52^{\circ}$ et qui, refroidi dans l'air liquide, cristallise en se solidifiant. Ces cristaux fondent à -138° . La propriété la plus remarquable de ce nouveau composé est de prendre feu spontanément en présence de l'air à la température ordinaire du laboratoire.

» Il brûle avec une flamme blanche très éclairante, en fournissant un dépôt de silicium amorphe et de silice. Cette incandescence se produit avec explosion.

» Sa densité est plus élevée que l'unité, car, mis au contact de l'eau distillée, il tombe au fond du vase en se dissolvant légèrement.

» Il prend feu aussi spontanément dans le gaz chlore; à la température ordinaire, la réaction est violente.

» Sa vapeur, chauffée vers $+250^{\circ}$, se décompose en ses éléments silicium et hydrogène.

» Ce liquide est attaqué vivement, mais sans incandescence, par une solution aqueuse de potasse avec formation de silicate de potassium et dégagement d'hydrogène. Il réduit les solutions de bichlorure de mercure, de chlorure d'or et d'azotate d'argent.

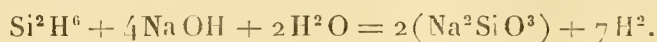
» Enfin, il nous a fourni une autre réaction intéressante. Si l'on vaporise une petite quantité de ce liquide dans une atmosphère d'hydrogène, ce dernier gaz prend la propriété d'être spontanément inflammable au contact de l'air. Friedel et Ladenburg ont démontré que l'hydrogène silicié pur SiH_4 n'est pas spontanément inflammable à la température ordinaire sous une pression voisine de 760^{mm} . Ce nouvel hydruure de silicium agit donc comme l'hydrogène phosphoré liquide vis-à-vis du phosphore d'hydrogène gazeux PH_3 , auquel il communique la propriété de s'enflammer en présence de l'air.

» *Analyse.* — L'analyse de ce composé est très délicate et sa facile inflammabilité en rend le maniement difficile. Nous ajouterons que les tubes de verre dans lesquels nous enfermons une petite quantité de siliciure

d'hydrogène liquide se soudent avec beaucoup de difficulté, à cause du dépôt de silicium qui se fait rapidement sur le verre chauffé.

» Nous avons pu cependant en enfermer dans des ampoules et, en brisant cette ampoule dans une éprouvette remplie de mercure, il nous a été possible de décomposer ce liquide par une solution alcaline, de mesurer l'hydrogène dégagé et de doser ensuite la silice du silicate alcalin formé.

» Nous indiquerons trois expériences dans lesquelles les rapports de l'hydrogène dégagé au silicium du siliciure ont été de 3,99, de 4,14, de 4,03, chiffres dont la moyenne est 4,05. Le rapport théorique de l'hydrogène au silicium serait de 4,06 pour le siliciure d'hydrogène de formule Si^2H^6 , d'après l'égalité suivante :



	1.	2.	3.
Silicium.....	0,0363	0,0409	0,0477
Hydrogène en volume..	101 ^{cm³} ,7	110 ^{cm³} ,5	131 ^{cm³} ,9
» en poids....	0,00909	0,00986	0,0118

» Si nous produisons cette décomposition avec un poids déterminé de siliciure d'hydrogène, le volume d'hydrogène mis en liberté répond à peu de chose près à l'égalité précédente.

» Enfin, pour vérifier ces chiffres, nous avons décomposé par la chaleur un poids déterminé de ce siliciure, dans une cloche courbe de verre sur le mercure. Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants qui correspondent bien à la formule Si^2H^6 :

		Théorie pour Si^2H^6 .
Silicium.....	91,00	90,45
Hydrogène.....	9,30	9,55

» En résumé, en solidifiant, grâce à l'air liquéfié, tous les produits condensables fournis par l'attaque du siliciure de magnésium au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, nous avons obtenu un mélange qui, par fractionnement, nous a donné un gaz que nous étudierons plus tard et un corps liquide spontanément inflammable à l'air. Ce composé liquide contient en poids pour une molécule de silicium une molécule et demie d'hydrogène.

» Nous lui avons attribué la formule Si^2H^6 , par analogie avec le gaz éthane, et nous espérons pouvoir vérifier cette prévision en établissant la densité de vapeur de ce nouveau composé.

» En terminant cette Note, nous tenons à remercier M. d'Arsonval, qui, avec la plus grande bienveillance, a mis à notre disposition la grande quantité d'air liquide nécessaire à ces recherches. »

AGRONOMIE. — *Les conditions de la végétation des vignobles à hauts rendements.* Note de M. A. MÜNTZ.

« J'ai montré précédemment ⁽¹⁾ dans quelle mesure les vignobles pouvaient être poussés à l'augmentation des récoltes. Mais les productions élevées de vendange ne peuvent être obtenues que dans des sols riches, l'élaboration de grandes quantités de matériaux carbonés nécessitant l'intervention des principes fertilisants en plus grande abondance, que ceux-ci soient empruntés au sol ou donnés par la fumure.

» Il y a lieu de rechercher quel rapport peut exister entre les proportions de matériaux accumulés dans le raisin et d'éléments fertilisants mis en jeu par la vigne.

» J'envisagerai, d'un côté, la production de la matière sucrée, qui est le principe le plus abondant et aussi le plus important du raisin, puisque c'est elle qui produit l'alcool; de l'autre côté, l'absorption correspondante des matières nutritives essentielles : azote, acide phosphorique, potasse, par l'ensemble des organes de la vigne, au cours de sa végétation et de sa fructification.

» J'ai ainsi obtenu les résultats suivants, rapportés à un hectare :

I. — *Alicante-Bouchez*, 1901.

	Taille	
	modérée.	longue.
Densité du moût.....	12°, 7 B ^e	8°, 0 B ^e
Vin produit.....	93 ^{hl} , 5	317 ^{hl} , 5
Glucose dans le raisin.....	2150 ^{kg}	5148 ^{kg}
Azote absorbé par la vigne.....	28, 210	54, 388
Acide phosphorique absorbé par la vigne.	8, 460	16, 180
Potasse absorbée par la vigne.....	47, 320	88, 600

soit, pour produire 1^{hl} d'alcool :

	kg	kg
Azote.....	2, 153	1, 732
Acide phosphorique.....	0, 646	0, 515
Potasse.....	3, 612	2, 821

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 392.

II. — *Aramon*, 1901.

	Taille	
	modérée.	longue.
Densité du moût.....	12°, 1 B ^e	9°, 0 B ^e
Vin produit.....	116 ^{hl} , 2	354 ^{hl} , 9
Glucose dans le raisin.....	2626 ^{kg}	6530 ^{kg}
Azote absorbé par la vigne.....	53, 256	101, 280
Acide phosphorique absorbé par la vigne..	13, 368	23, 364
Potasse absorbée par la vigne.....	56, 080	82, 901

soit, pour produire 1^{hl} d'alcool :

	^{kg}	^{kg}
Azote.....	3, 328	2, 541
Acide phosphorique.....	0, 835	0, 586
Potasse.....	3, 505	2, 080

III. — *Carignan*, 1901.

Densité du moût.....	10°, 1 B ^e	9°, 1 B ^e
Vin produit.....	89 ^{hl} , 2	283 ^{hl} , 4
Glucose dans le raisin.....	1912 ^{kg}	5328 ^{kg}
Azote absorbé par la vigne.....	53, 240	80, 524
Acide phosphorique absorbé par la vigne..	13, 412	18, 100
Potasse absorbée par la vigne.....	37, 600	74, 040

soit, pour produire 1^{hl} d'alcool :

	^{kg}	^{kg}
Azote.....	4, 562	2, 475
Acide phosphorique.....	1, 149	0, 556
Potasse.....	3, 221	2, 276

IV. — *Carignan*, 1899.

Densité du moût.....	12°, 3 B ^e	10°, 5 B ^e
Vin produit.....	93 ^{hl} , 5	217 ^{hl} , 5
Glucose dans le raisin.....	2320 ^{kg}	4507 ^{kg}
Azote absorbé par la vigne.....	46, 315	60, 836
Acide phosphorique absorbé par la vigne..	11, 406	16, 809
Potasse absorbée par la vigne.....	34, 365	57, 308

soit, pour produire 1^{hl} d'alcool :

	^{kg}	^{kg}
Azote.....	3, 271	2, 211
Acide phosphorique.....	0, 805	0, 611
Potasse.....	2, 427	2, 082

V. — *Grenache*, 1899.

	Taille	
	modérée.	longue.
Densité du moût	12°, 3 B°	10°, 3 B°
Vin produit	67 ^{hl} , 2	139 ^{hl} , 4
Glucose dans le raisin	1685 ^{kg}	2805 ^{kg}
Azote absorbé par la vigne	54,560	61,110
Acide phosphorique absorbé par la vigne.	11,210	16,140
Potasse absorbée par la vigne	49,026	61,750

soit, pour produire 1^{hl} d'alcool :

	^{kg}	^{kg}
Azote	5,298	3,552
Acide phosphorique	1,088	0,938
Potasse	4,759	3,590

» On voit que les vignes à hauts rendements ont besoin de plus fortes quantités d'éléments fertilisants, mais que ces dernières ne croissent pas proportionnellement aux quantités de matériaux sucrés élaborés, et, par suite, d'alcool; en d'autres termes, que la production d'un hectolitre d'alcool nécessite l'intervention de moindres quantités d'éléments fertilisants quand les vignes sont poussées à une haute production.

» Ce fait a besoin d'une explication : dans les vignes à taille longue, le poids du raisin et des matériaux qu'il contient augmente considérablement; mais, quoique le développement végétal soit en général plus grand, les autres organes n'augmentent pas dans la même proportion. Si le poids du raisin arrive à tripler, il n'en est pas de même de celui des feuilles et des sarments. J'ai montré antérieurement (1) que ce sont les feuilles qui concentrent les plus fortes quantités de principes fertilisants; c'est donc leur quantité, bien plus que celle du raisin, qui règle les exigences de la vigne; il n'y a donc pas un rapport étroit entre la vendange produite et les aliments consommés.

» C'est la feuille qui a élaboré les matériaux qu'on retrouve dans le raisin; si nous considérons plus particulièrement le sucre, nous devons chercher une proportionnalité entre le développement du système foliacé, ou, si l'on veut, entre la surface que les feuilles présentent à l'atmosphère et aux radiations solaires, et les quantités de sucre qui viennent s'accumuler dans le raisin. On peut être étonné de constater que cette proportionna-

(1) *Les Vignes*, Berger-Levrault, 1895.

lité n'existe pas et que, même dans le cas où le rendement en sucre a doublé et presque triplé, le poids, ou, ce qui revient sensiblement au même, la surface des feuilles n'a pas nécessairement augmenté d'une manière notable. Si, le plus souvent, la taille longue, avec ses bourgeons nombreux, a donné naissance à plus de feuilles, on voit fréquemment celles-ci ne pas présenter une surface sensiblement supérieure à celle des vignes à taille modérée. En voici quelques exemples :

		Surface des feuilles par hectare.	Glucose du raisin par hectare.	Glucose par mètre carré de feuilles.
		m ²	kg	kg
I. Alicante Bouchez..	Taille modérée.	18 762	2 150	0,115
	— longue...	28 143	5 148	0,183
II. Aramon	Taille modérée.	29 302	2 626	0,090
	— longue...	52 713	6 530	0,124
III. Carignan	Taille modérée.	34 397	1 912	0,056
	— longue...	38 865	5 328	0,137
IV. Carignan	Taille modérée.	25 463	2 320	0,091
	— longue...	22 560	4 507	0,199
V. Grenache	Taille modérée.	34 397	1 685	0,049
	— longue...	37 078	2 805	0,076

» A une même surface de feuilles correspondent donc, dans des conditions extérieures identiques, des quantités de sucre utile beaucoup plus élevées avec la taille longue. Doit-on penser que, dans ce cas, les feuilles ont fonctionné différemment et ont eu, au point de vue de l'assimilation du carbone, des aptitudes spéciales? Je ne le pense pas. C'est dans le raisin, c'est-à-dire dans le réservoir qui doit recueillir le sucre élaboré, qu'il faut chercher la raison de ces différences.

» Avec la taille courte il n'y a que peu de grappes, et alors, si les feuilles produisent beaucoup de sucre, le raisin ne peut pas arriver à le contenir, comme un vase trop petit pour recueillir ce qui lui est destiné. L'excès de sucre a, dans ce cas, d'autres destinations, parmi lesquelles on peut citer la production du ligneux dans de nouvelles pousses et surtout dans les sarments, dont les bois deviennent plus vigoureux et offrent une plus belle taille.

» Lorsque, au contraire, il y a un très grand nombre de raisins, tout le sucre élaboré par les feuilles trouve à s'y déposer et même n'arrive pas à les remplir. De là la maturité incomplète de ces raisins et le faible degré alcoolique du vin qu'ils donnent. Ils peuvent alors se comparer à un vase

trop grand pour la matière qu'il doit recevoir et qui n'est pas plein. Si la végétation et la production du sucre pouvaient se continuer, elles arriveraient à combler ce déficit; mais elles sont limitées par la saison.

» On a l'habitude, pour laisser la maturité se compléter, de retarder le plus possible la vendange des vignes poussées aux hauts rendements; mais on ne peut le faire que dans une certaine mesure, puisqu'on tombe alors dans l'arrière-saison et qu'on risque de perdre la récolte par les intempéries. Quand l'automne est doux et que la fraîcheur du sol ou l'humidité de l'air est suffisante pour maintenir les feuilles en bon état de végétation, un retard de quelques jours a une action favorable sur la maturité du raisin et, par suite, sur la qualité des vins, comme le montrent les résultats suivants, observés aux vendanges de 1901, sur des vignes à taille longue :

	Le 18 septembre.	Le 30 septembre.
Aramon : densité du moût.....	9°,0 B ^é	10°,7 B ^é .
Carignan : » 	9°,1	11°,3

» On voit qu'il y a eu un grand avantage à attendre à la dernière limite pour faire la cueillette; mais ce résultat est trop aléatoire pour que les vignerons puissent y compter.

» Pour produire le maximum de quantité compatible avec la qualité, il faudrait établir un équilibre entre la proportion de feuilles et celle de raisins, calculé de telle sorte que le raisin fût en quantité strictement suffisante pour recueillir le sucre que la feuille élabore à son intention.

» S'il n'y a pas assez de raisins, une partie du sucre formé, ne trouvant pas à s'immobiliser dans le grain, est perdu pour la fabrication du vin; s'il y en a trop, il n'y a pas assez de sucre pour les amener à un degré de richesse correspondant à une bonne maturité. On obtient alors ces vins de faible degré que les vignobles du Midi produisent en si grande abondance. Sans se rendre compte de ces phénomènes, les vignerons avisés sont arrivés, par l'observation, à conduire la taille de manière à atteindre le résultat doublement avantageux d'une richesse saccharine normale et d'une production suffisante. Aussi la situation des régions viticoles où l'on a continué à se préoccuper de la qualité est-elle, à l'heure qu'il est, bien meilleure que celle des départements méridionaux, où l'on a surtout recherché les gros rendements. »

MÉCANIQUE. — *Sur l'extension du théorème de Lagrange aux liquides visqueux.* Note de M. P. DUHEM.

« Les paradoxes que nous avons rencontrés ⁽¹⁾ dans l'étude des liquides visqueux adhérents aux solides s'évanouissent si l'on admet que $\mathfrak{G}$ est nul et f très grand, ce qui entraîne seulement une quasi-adhérence du fluide au solide; cette hypothèse a été émise notamment par H. von Helmholtz et M. von Piotrowski. Ils disparaissent également, quels que soient f et $\mathfrak{G}$, si l'on assimile la condition d'adhérence à l'introduction de nouvelles liaisons; dans ce cas, en effet, le vecteur (p_x, p_y, p_z) n'est plus nécessairement normal à la surface d'adhérence. Cette remarque fixe, comme nous le montrerons dans un écrit qui sera prochainement publié, un point délicat de la théorie du frottement; l'étude du frottement entre solides conduit, d'ailleurs, à une conclusion analogue.

» D'autres difficultés, qui ne se laissent pas lever aussi aisément, se rencontrent dans l'étude des liquides visqueux; elles y sont introduites par l'extension du théorème de Lagrange à ces liquides.

» M. Hadamard a énoncé ⁽²⁾ que le théorème de Lagrange s'étendait aux liquides visqueux, *du moins tant que leur mouvement demeure analytique*; la démonstration, donnée dans son cours du Collège de France, n'a pas été publiée. Dans notre enseignement, donné à Bordeaux en 1900-1901, nous avons, de notre côté, obtenu ce théorème et nous en avons donné une démonstration qui, croyons-nous, diffère, *tout au moins dans la forme*, de celle de M. Hadamard.

» Soit un fluide visqueux, incompressible, de température uniforme ($\rho = \text{const.}$, $T = \text{const.}$), et posons

$$\omega_x = \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \omega_y = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \omega_z = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

» En prenant pour point de départ les égalités de Helmholtz généra-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 265 et 466.

⁽²⁾ J. HADAMARD, *Sur la propagation des ondes*, n° 4 (en note) (*Bulletin de la Société mathématique de France*, t. XXIX, 1901).

lisées :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \omega_x}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial x} \omega_x + \frac{\partial u}{\partial y} \omega_y + \frac{\partial u}{\partial z} \omega_z - u \frac{\partial \omega_x}{\partial x} - v \frac{\partial \omega_y}{\partial y} - w \frac{\partial \omega_z}{\partial z} + \frac{\mu}{\rho} \Delta \omega_x, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right.$$

on démontre sans peine le théorème suivant : *Supposons qu'à l'instant t_0 et pour tous les points intérieurs au volume E les quantités ω_x , ω_y , ω_z soient nulles, cas auquel il en est de même de leurs dérivées de tous ordres par rapport à x , y , z ; les quantités $\frac{\partial^n \omega_x}{\partial t^n}$, $\frac{\partial^n \omega_y}{\partial t^n}$, $\frac{\partial^n \omega_z}{\partial t^n}$ sont nulles à l'instant t_0 et dans l'espace E, quel que soit n .*

» En effet, selon les égalités (1), ce théorème est vrai pour $n = 1$; en différentiant ces égalités p fois, on prouve que, s'il est vrai pour $n = p$, il l'est encore pour $n = p + 1$.

» En second lieu, les formules

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d\omega_x}{dt} &= \frac{\partial \omega_x}{\partial t} + u \frac{\partial \omega_x}{\partial x} + v \frac{\partial \omega_x}{\partial y} + w \frac{\partial \omega_x}{\partial z}, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right.$$

permettent d'établir, par une méthode analogue à la précédente, la proposition que voici :

» *Quel que soit n , $\frac{d^n \omega_x}{dt^n}$, $\frac{d^n \omega_y}{dt^n}$, $\frac{d^n \omega_z}{dt^n}$ s'expriment en fonctions linéaires et homogènes des dérivées partielles d'ordre n de ω_x , ω_y , ω_z par rapport à x , y , z , t .*

» De ces deux propositions, qui s'établissent d'une manière entièrement élémentaire, on tire sans aucune peine le théorème énoncé par M. Hadamard.

» Mais nous avons montré ⁽¹⁾ qu'aucune onde ne pouvait exister au sein d'un liquide visqueux, incompressible, de température uniforme et constante. Le théorème de Lagrange s'applique donc à tous les points d'un tel liquide, sauf à ceux qui, à un instant donné, auraient joué le rôle de point singulier ou se seraient trouvés sur une ligne singulière. »

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 579.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur la glycosurie asphyxique.*

Note de MM. R. LÉPINE et BOULUD.

« Le professeur Dastre a constaté que, chez un chien respirant dans l'air confiné, le sucre du sang peut s'élever au double de l'état normal. D'autres expérimentateurs ont noté, chez des animaux soumis à différents modes d'asphyxie, l'existence d'une glycosurie temporaire, et l'un de nous, en collaboration avec M. Barral, a autrefois constaté que, dans ces conditions, la glycolyse hématique est très diminuée. Nous pouvons dire aujourd'hui que de l'urine, ou mieux, du sang des animaux asphyxiés on peut, au moyen de la méthode indiquée par le professeur A. Gautier, retirer des leucomaïnes en quantité relativement considérable.

» Ces leucomaïnes, ajoutées en petite proportion à du sang normal *in vitro*, entravent la glycolyse. Si on les injecte sous la peau de cobayes, elles provoquent chez ces animaux une glycosurie qui peut durer plusieurs jours, après une seule injection.

» Elles peuvent aussi être extraites du sang des veines fémorales chez un chien dont l'aorte est liée depuis quelques heures. Il paraît donc certain que leur formation est en rapport avec le défaut d'oxygène, ce qui est conforme aux idées soutenues par M. le professeur Gautier. Schiff avait observé que la ligature d'un membre pouvait être suivie de glycosurie. Il avait, pour expliquer cette dernière, supposé que la stase du sang donnait naissance à un ferment qui augmentait la production du sucre dans le foie. Cette interprétation nous paraît peu admissible : ce n'est pas la stase du sang, mais le défaut d'oxygène qu'il faut incriminer, et, dans ces conditions, il se forme, non un ferment, mais des leucomaïnes diabétogènes.

» Dès à présent il semble qu'on puisse soupçonner l'intervention, dans la pathogénie du diabète, de ces leucomaïnes, dont la production n'est pas limitée au cas de l'asphyxie, et dont le rôle, modérateur de la glycolyse, s'explique fort bien avec les idées soutenues depuis plus de trente ans par le professeur Bouchard. »

Conformément aux décisions de la dernière assemblée générale de l'Institut, l'Académie des Sciences désigne, comme devant faire partie de la Commission chargée de préparer un nouveau règlement pour le *Journal*

des Savants : MM. **H. POINCARÉ**, **EDM. PERRIER**, qui se joindront aux deux Secrétaires perpétuels de l'Académie.

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *Demontzey*, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 41,

M. **Winogradsky** obtient 41 suffrages.

M. **WINOGRADSKY**, ayant réuni l'unanimité des suffrages exprimés, est proclamé élu.

CORRESPONDANCE.

M. **J. RUEHN**, nommé Correspondant, adresse ses remerciements à l'Académie.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil faites à l'observatoire de Lyon (Équatorial Brünner de 0^m,16) pendant le troisième trimestre de 1901. Note de M. J. GUILLAUME.*

« Ces observations sont résumées dans les Tableaux suivants.

» Le premier donne, à droite de l'indication du mois, le nombre proportionnel des jours sans taches; les colonnes successives renferment les dates extrêmes d'observation, le nombre d'observations de chaque groupe, le moment du passage au méridien central du disque solaire (en jour et fraction de jour, temps civil de Paris), les latitudes moyennes, les surfaces moyennes des groupes de taches exprimées en millièmes de l'aire d'un hémisphère et réduites au centre du disque; à la fin de chaque mois, on a indiqué le nombre de jours d'observations et la latitude moyenne de l'ensemble des groupes observés dans chaque hémisphère.

» Le deuxième Tableau donne les nombres mensuels de groupes de taches contenus dans des zones consécutives de 10° de largeur et les surfaces mensuelles des taches (en millièmes de l'hémisphère).

» Le troisième, enfin, renferme des données analogues pour les régions d'activité du Soleil, c'est-à-dire pour les groupes de facules contenant ou non des taches; dans ce dernier Tableau, les surfaces mensuelles des facules, toujours réduites au centre du disque, sont exprimées en millièmes de l'hémisphère.

TABLEAU I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes		Surfaces moyennes réduites.	Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes		Surfaces moyennes réduites.
			S.	N.					S.	N.	
Juillet 1901. — 0,75						Août 1901. — 0,88					
8-9	2	10,4		+3°	3	2	1	3,2	-27°		8
22-25	4	28,3	-1°,5		6	22-23	2	27,2		+27	6
24 j.			-1°,5	+3°,0		24 j.			-27°,0	+27°,0	
						Septembre 1901. — 0,90					
						11	1	13,4		+34°	5
						10 j.				+34°,0	

TABLEAU II. — *Distribution des taches en latitude.*

1901.	Sud.						Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	0°.	Somme.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	90°.	
Juillet.....	»	»	»	»	1	1	1	1	»	»	»	»	2	9
Août.....	»	»	1	»	»	1	1	»	»	1	»	»	2	14
Septembre..	»	»	»	»	»	»	1	»	»	»	1	»	1	5
Totaux..	»	»	1	»	1	2	3	1	»	1	1	»	5	28

TABLEAU III. — *Distribution des facules en latitude.*

1901.	Sud.						Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	0°.	Somme.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	90°.	
Juillet.....	1	»	»	1	3	5	12	2	2	»	1	7	17	5,2
Août.....	»	3	2	»	1	6	19	3	5	3	»	8	25	5,2
Septembre..	1	»	»	»	1	2	6	»	1	2	2	1	8	1,6
Totaux..	2	3	2	1	5	13	37	5	8	5	3	16	50	12,0

» Il y a eu 58 jours d'observation dans ce trimestre; les principaux faits qui en résultent, comparativement à ceux du trimestre précédent (p. 271 du présent Volume des *Comptes rendus*), sont les suivants :

» *Taches.* — Le nombre des groupes de taches notés est de 5 au lieu de 8; leur répartition entre les deux hémisphères est de 2 au sud et de 3 au nord, au lieu de 4 de part et d'autre.

» Il y a eu une diminution considérable de la surface totale tachée; on a, en effet, 28 millionièmes au lieu de 726 millionièmes. D'autre part, sur les

58 jours d'observation de ce trimestre, il y en a eu 48 sans taches (le nombre obtenu précédemment était de 49 sur 73 jours); il en résulte un nombre proportionnel de 0,83 au lieu de 0,67.

» C'est, jusque-là, le minimum des résultats trimestriels que nous ayons enregistrés. Il semblerait que le *minimum* undécennal des taches s'est présenté vers le milieu du mois de septembre, mais il y a lieu d'attendre encore pour fixer cette époque d'une manière plus certaine.

» *Régions d'activité.* — Les facules ont fourni des nombres un peu plus faibles dans ce trimestre que dans le précédent : on a noté 50 groupes et une surface totale de 12,0 millièmes, au lieu de 59 groupes et 15,6 millièmes.

» Leur répartition de part et d'autre de l'équateur est de 13 groupes au sud au lieu de 39, et de 37 au nord au lieu de 20. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème sur les séries trigonométriques.*

Note de M. H. LEBESGUE, présentée par M. Picard.

« M. Cantor a démontré qu'une fonction $f(\varphi)$ ne pouvait admettre deux développements de la forme

$$(1) \quad f(\varphi) = a_0 + \Sigma(a_n \cos n\varphi + b_n \sin n\varphi).$$

On peut alors se demander quels sont, toutes les fois qu'il existe un tel développement, ses coefficients. Lorsque $f(\varphi)$ satisfait aux conditions de Dirichlet, on sait que les coefficients sont déterminés par les intégrales d'Euler et Fourier; toutes les fois que la série (1) sera intégrable, terme à terme, il en sera de même. MM. Dini, Ascoli, P. du Bois-Reymond ont étudié l'intégrabilité de cette série; la conclusion de leurs Travaux est que, si $f(\varphi)$ est bornée et intégrable, les coefficients du développement sont les intégrales de Fourier.

» Je me propose de montrer que des raisonnements analogues à ceux des auteurs cités permettent d'étudier le cas le plus général où $f(\varphi)$ est bornée quand on adopte la définition de l'intégrale que j'ai indiquée dans une Note des *Comptes rendus* (29 avril 1901).

» On sait que si $F(\varphi)$ est la série obtenue en intégrant deux fois, terme à terme, le second membre de (1), on a

$$(2) \quad \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{F(\varphi + \alpha) + F(\varphi - \alpha) - 2F(\varphi)}{\alpha^2} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\Delta^2 F(\varphi)}{\alpha^2} = f(\varphi).$$

» Il est facile de montrer que $\frac{\Delta^2 F(\varphi)}{\alpha^2}$ et $f(\varphi)$ sont bornées en même temps. Maintenant, si l'on remarque que la fonction $f(\varphi)$, étant la limite de fonctions continues, a une intégrale, au sens généralisé du mot, pour pouvoir intégrer les deux membres de (2), il suffira de se servir d'un théorème démontré par M. Osgood dans le cas particulier des fonctions continues, et qui est tout à fait général : Si les fonctions sommables $f_n(\varphi)$ ont une limite $f(\varphi)$ et si, quels que soient n et φ , $|f(\varphi) - f_n(\varphi)|$ reste inférieur à M , l'intégrale de f est la limite des intégrales des fonctions f_n quand n augmente indéfiniment. En intégrant deux fois l'égalité (2), on trouve

$$F(\varphi) = \int_0^\varphi d\theta \int_0^\theta f(t) dt + A\varphi + B,$$

où A et B sont des constantes. Le procédé de Fourier donne les coefficients du développement de $F(\varphi) - \frac{\alpha_0}{2}\varphi^2$, ce qui donne des égalités telles que

$$-\frac{a_n}{n^2} = -\frac{2\alpha_0}{n^2} + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos n\alpha d\alpha \int_0^\alpha d\theta \int_0^\theta f(t) dt.$$

» Pour transformer ces expressions, je généralise la notion d'intégrale multiple comme celle d'intégrale simple et je démontre que, dans des cas étendus, le calcul d'une intégrale multiple équivaut à des calculs d'intégrales simples. Cela permet d'écrire

$$a_n = 2 \left[a_0 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(t) dt \right] + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(t) \cos nt dt;$$

et il suffit de se rappeler que a_n tend vers zéro et de démontrer qu'il en est de même des intégrales de Fourier pour conclure que :

» *Si une fonction donnée admet un développement trigonométrique, c'est la série de Fourier.*

» J'étais d'abord parvenu à ce résultat par une méthode peut-être moins naturelle, mais plus rapide.

» Pour $r < 1$, les coefficients du développement de la fonction

$$f(\varphi, r) = a_0 + \sum r^n (a_n \cos n\varphi + b_n \sin n\varphi)$$

s'obtiennent par le procédé d'Euler et de Fourier; du théorème sur l'intégration énoncé précédemment, on déduit qu'il en est de même pour $r = 1$,

si $f(\varphi, r)$ est bornée. Or de la proposition relative à $\frac{\Delta^2 F(\varphi)}{z^2}$ résulte que : si la partie réelle d'une série de Taylor est convergente sur le cercle de convergence et a une somme inférieure à M , elle a aussi une somme inférieure à M à l'intérieur du cercle ; la proposition est donc démontrée.

» On peut étendre un peu ce résultat en supposant que $f(\varphi)$ n'est pas définie pour toutes les valeurs de φ . Le résultat précédent subsiste si les valeurs où $f(\varphi)$ n'est pas définie forment un ensemble fermé de mesure nulle. Cette remarque était nécessaire pour que le théorème de M. Cantor soit compris comme cas particulier dans le précédent.

» On peut aussi supposer que la fonction $f(\varphi)$ devient infinie dans le voisinage d'un nombre fini de points en chacun desquels les conditions de Riemann sont remplies. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de factorielles.*

Note de M. J.-C. KLUYVER, présentée par M. Picard.

« Tout récemment, M. Niels Nielsen a donné dans les *Comptes rendus* un exposé de ses recherches sur les séries de factorielles. Je désirerais faire connaître à l'Académie que, de mon côté, j'ai obtenu quelques résultats propres à mettre en lumière les conditions nécessaires et suffisantes qui doivent être remplies par une fonction $\varphi(z)$ pour rendre possible un tel développement.

» Dans mon Article : *Over de ontwikkeling von eene functie in eene faculteitenreeks* (Sur le développement d'une fonction en une série de factorielles) (*Nieuw Archief voor Wiskunde*, 2^e série, t. IV ; Amsterdam, 1900), je considère le développement

$$\varphi(z) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{n! \lambda_n}{z(z+1)(z+2)\dots(z+n)}$$

et je suppose que son champ de convergence absolue est le demi-plan à droite de l'axe des nombres imaginaires, c'est-à-dire je suppose que l'on ait

$$\lim_{n=\infty} \left| \frac{\lambda_{n+1}}{\lambda_n} \right| = 1, \quad \lim_{n=\infty} \left\{ 1 - \left| \frac{\lambda_{n+1}}{\lambda_n} \right| \right\} = 1.$$

» Dans ces conditions, il est facile de voir que la fonction $\varphi(z)$ possède les deux propriétés caractéristiques suivantes :

» 1° Désignant par t une quantité réelle entre 0 et 1, on trouve

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} \varphi(\gamma) (1-t)^{-\gamma} d\gamma = \sum_{n=0}^{n=\infty} \lambda_n t^n = h(t)$$

et la fonction $h(t)$ est holomorphe à l'intérieur du cercle $|t| = 1$;

» 2° De la fonction $h(t)$ on peut remonter à la fonction $\varphi(z)$, puisque l'on a

$$\int_0^1 h(t) (1-t)^{z-1} dt = \varphi(z).$$

» Réciproquement, toute fonction $\varphi(z)$ possédant simultanément les deux propriétés susdites est capable d'un développement en série de factorielles, et cette série sera absolument convergente à droite de l'axe des nombres imaginaires.

» Des fonctions existent qui possèdent *l'une ou l'autre* des deux propriétés. Par exemple, en prenant $\varphi(z) = \Gamma(z)$, il s'ensuit une fonction $h(t)$ convenable, puisqu'on a $h(t) = e^{t-1}$, c'est la seconde condition qui n'est pas remplie; en effet, l'intégrale

$$\int_0^1 e^{t-1} (1-t)^{z-1} dt$$

ne reproduit pas $\Gamma(z)$, elle représente la fonction $P(z)$ de Prym. D'autre côté, si l'on prend $\varphi(z) = \frac{e^{-z}}{z}$, on trouve une fonction $h(t)$ qui n'est pas holomorphe à l'intérieur du cercle $|t| = 1$, mais l'intégrale

$$\int_0^1 h(t) (1-t)^{z-1} dt$$

se trouve bien égale à $\varphi(z)$. Donc, aucune des fonctions $\Gamma(z)$ ou $\frac{e^{-z}}{z}$ ne peut être développée en série de factorielles.

» Comme j'ai pu l'établir dans l'Article précité, un tel développement est possible pour toute fonction $F\left(\frac{1}{z}\right)$, holomorphe pour $z = \infty$; par contre, il y a des développements qui représentent une fonction entière $\varphi(z)$. Comme exemple, on peut citer la série de factorielles qui représente $Q(-z)$, la seconde fonction de Prym avec l'argument $-z$. »

PHYSIQUE. — *Sur la cohésion des liquides*. Note de MM. LEDUC et SACERDOTE, présentée par M. Lippmann.

« Soit un disque de verre plan, bien nettoyé, équilibré horizontalement sous l'un des plateaux d'une balance. Amenons sa face inférieure au contact d'eau distillée : celle-ci adhère au disque. Chargeons progressivement le plateau opposé : le disque se soulève et entraîne à sa suite une colonne d'eau dont la hauteur peut atteindre $0^m,005$ environ ; puis cette colonne se rompt, laissant une mince couche liquide adhérente au disque (Taylor, Gay-Lussac, Simon de Metz).

» Bon nombre d'auteurs classiques interprètent cette expérience d'une manière tout à fait inexacte. On dit, par exemple, bien à tort, que « les » poids qui produisent la rupture donnent une mesure imparfaite de la » cohésion du liquide ». En réalité, cette cohésion n'intervient aucunement, et l'expérience réussirait tout aussi bien si le liquide en était entièrement dénué (¹).

» Une comparaison le fera immédiatement comprendre.

» Imaginons que la paroi d'un corps de pompe aspirante soit très flexible, en caoutchouc mince, par exemple. La base du corps de pompe et le piston étant d'abord appliqués sur une surface d'eau, soulevons ce piston : le liquide le suivra, poussé par la pression atmosphérique, en même temps que la paroi s'incurvera sous l'influence de l'excès de la pression extérieure sur l'intérieure.

» Dans l'expérience ci-dessus, la paroi flexible est représentée par la membrane superficielle, que l'on peut considérer comme adhérente au disque, et c'est encore la pression atmosphérique qui fait monter le liquide dans cette sorte de corps de pompe (²).

» Les poids mis sur le second plateau de la balance représentent donc simplement la différence des pressions hydrostatiques sur les deux faces du disque, augmentée de la composante des tensions superficielles, si l'angle de raccordement n'est pas nul.

(¹) Il s'agit, bien entendu, de la cohésion à l'intérieur du liquide, et non des phénomènes superficiels.

(²) Pour que cette expérience fournisse une indication sur la cohésion, il faudrait opérer dans le vide, ou tout au moins dans une atmosphère dont la pression fût inférieure à celle que représente la colonne liquide soulevée. Or, contrairement à ce que l'on a souvent énoncé, cela est impossible avec l'eau, puisque la force élastique de celle-ci est mesurée, même à 0° , par une colonne d'eau supérieure à 6^m , tandis que la colonne soulevée n'est que de $0^m,5$.

» Quant à la rupture, elle se produit pour des raisons que nous développerons ailleurs, et qui, elles non plus, n'ont rien à voir avec la cohésion. Des mesures précises, que nous avons effectuées sur l'eau et le mercure, confirment entièrement cette manière de voir.

» La question de la cohésion des liquides restait donc entière. Nous avons institué, pour la résoudre, deux séries d'expériences :

» 1° *Ascension capillaire dans le vide*. — Considérons un tube capillaire dans lequel l'eau s'élève à une hauteur H , et soit P la pression ambiante mesurée en colonne d'eau.

» A la base de la colonne soulevée, la pression est plus forte qu'au sommet; cette colonne est donc soutenue *par-dessous*. Si l'on diminue la pression ambiante, il en est encore ainsi tant que $P \geq H$. Mais au delà, si la colonne ne se rompt ni ne s'abaisse, le niveau de pression nulle descend de plus en plus au-dessous du ménisque, de sorte que, la partie inférieure P étant toujours soutenue *par-dessous*, la partie supérieure $H - P$ est soutenue *par-dessus*, suspendue en quelque sorte à la membrane superficielle, qui reste elle-même comme fixée à la paroi du tube, ou, plus exactement, à la mince couche d'eau qui la recouvre.

» Ici, c'est bien grâce à la cohésion que la colonne $H - P$ ne se rompt pas.

» Nous avons réalisé l'expérience, à 16°, avec un tube de 0^{cm},007 de diamètre environ, dans lequel l'eau s'élevait à 43^{cm}(H). Nous avons fait le vide d'air presque absolu, de sorte que la pression ambiante était sensiblement réduite à la force élastique de la vapeur d'eau : $P = 19^{\text{cm}}$.

» La colonne capillaire ne s'est point rompue, et elle a conservé exactement la même hauteur, quel que soit le degré de vide. La cohésion de l'eau est donc supérieure à 24^{cm} d'eau.

» Il eût été difficile d'aller beaucoup plus loin par cette méthode.

» 2° *Baromètre tronqué*. — Soit un baromètre tronqué, rempli d'eau; le sommet S du tube est à une distance verticale H du niveau libre N . Diminuons progressivement la pression P qui s'exerce sur celui-ci. Si le remplissage a été bien conduit, on peut obtenir P très inférieur à H , c'est-à-dire abaisser le plan de pression nulle bien au-dessous de S . On réalise ainsi, en quelque sorte, une *corde d'eau* (Galilée), de longueur $H - P$, suspendue au sommet du tube, et qui ne se rompt pas, malgré son *état de tension*, grâce à la cohésion du liquide. Pour mesurer cette dernière, il suffirait de suspendre ainsi une colonne de plus en plus longue, jusqu'à ce que la rupture se produisît. Mais on conçoit que la moindre bulle gazeuse,

même invisible, détermine dans la corde un point faible où la colonne se rompt sous un effort très inférieur à la charge limite.

» *Première expérience.* — Le tube avait environ 1^m,50 de longueur et 0^m,005 de diamètre intérieur. Nous avons procédé au remplissage, comme on le fait ordinairement pour les baromètres normaux. La différence des niveaux H étant de 1^m,35, nous avons pu faire le vide d'air presque absolu en N sans atteindre la rupture. La cohésion était donc supérieure à 1^m,15 d'eau. Nous vîmes même qu'elle était bien supérieure; car il fallut, pour rompre la colonne, faire vibrer le tube assez fortement, en le frottant longitudinalement avec les doigts mouillés.

» *Deuxième expérience.* — Le tube a 5^m,30 de hauteur et 0^m,01 de diamètre. Après l'avoir rempli avec le plus grand soin, nous l'avons dressé verticalement dans une salle attenante à l'amphithéâtre de Physique de la Sorbonne. Nous avons encore pu faire le vide d'air en N, sans rompre la colonne.

» *Bien que la corde d'eau soutenue par la cohésion ait ici une hauteur supérieure à 5^m, nous sommes encore fort loin de la limite;* car, grâce à la perfection du remplissage, il n'a pas suffi, pour provoquer la rupture, de frictionner le tube avec les doigts mouillés; ce résultat n'a été atteint qu'après plusieurs frictions énergiques avec les doigts enduits de colophane (1).

» *Remarques.* — Quelques expériences ont été effectuées avec un baromètre tronqué à mercure. Cette fois, la rupture a lieu entre le verre et le mercure; c'est donc l'adhésion verre-mercure qui est vaincue et non la cohésion du mercure. Nous avons pu soutenir par en haut une colonne de 30^{cm} de mercure; mais les difficultés du remplissage font supposer que nous étions loin de la limite. »

MÉTÉOROLOGIE. — *Théorie électromagnétique des aurores boréales et des variations et perturbations du magnétisme terrestre.* Note de M. CHARLES NORDMANN, présentée par M. Janssen.

« Dans ma dernière Communication à l'Académie, j'ai établi théoriquement que le Soleil doit émettre, semble-t-il, des ondes hertziennes et que l'intensité de ces ondes doit être maxima dans les régions et aux époques de la plus grande activité solaire. J'ai déduit de cette proposition l'expli-

(1) Un calcul approximatif indique que la cohésion doit être de l'ordre de $\frac{A}{\varepsilon}$, A étant la constante superficielle et ε le rayon de la sphère d'action moléculaire. Elle serait donc représentée par plusieurs centaines de mètres d'eau. Rappelons à ce propos les expériences déjà anciennes de M. Berthelot sur la dilatation forcée des liquides, expériences dans lesquelles la tension de rupture a dépassé 20^{atm}.

cation de la couronne solaire, et de ses particularités d'une part, et des spectres cométaires d'autre part.

» Je me propose de montrer aujourd'hui que la même proposition permet de jeter un jour nouveau sur la cause des aurores boréales et de leurs principaux caractères, et sur l'origine des oscillations et des perturbations du magnétisme terrestre.

» I. Les dernières recherches (et notamment celles de M. Paulsen) sur les aurores boréales ont montré qu'il y a un accord intime entre le spectre de l'aurore boréale et celui de la lumière qui entoure la cathode d'un tube contenant de l'oxygène et de l'azote ⁽¹⁾. Il en résulte que l'aurore boréale serait un phénomène cathodique se produisant dans l'atmosphère supérieure raréfiée. L'orientation particulière des rayons de l'aurore boréale, le fait que les aurores boréales sont plus intenses et fréquentes quand on s'éloigne de l'équateur, et divers autres caractères de l'aurore s'expliqueraient alors facilement, comme on l'a déjà montré, par suite de la propriété connue qu'ont les rayons cathodiques de s'orienter suivant les lignes de force d'un champ magnétique. Cette explication n'offre qu'une difficulté : quelle est l'origine des phénomènes cathodiques qui forment l'aurore boréale ? La proposition établie dans ma dernière Communication va me permettre de résoudre cette question.

» Les Travaux de MM. Ébert et Wiedmann ont montré que, sous l'action des ondes hertziennes, un tube contenant un gaz suffisamment raréfié s'illumine, et que les phénomènes lumineux produits ainsi dans ce tube (que celui-ci soit ou non muni d'électrodes) sont précisément identiques aux phénomènes cathodiques des tubes de Geissler. Je pense donc que les aurores boréales sont des phénomènes cathodiques produits dans l'atmosphère par les ondes hertziennes émanées du Soleil, conformément aux propriétés connues de ces ondes.

» Les diverses périodes des aurores boréales s'expliquent alors facilement : la période undécennale des aurores qui concorde exactement avec la période des taches solaires, de telle sorte que la plus grande fréquence des aurores a lieu lors de la plus grande fréquence des taches, provient de ce que (comme je l'ai montré) les ondes hertziennes émises par le Soleil doivent être le plus intenses lors du maximum des taches ; les aurores qui sont produites par ces ondes doivent donc être plus intenses et plus nombreuses à cette époque. La période des aurores qui semble correspondre à

(1) Voir notamment *Congrès de Physique*, t. III, p. 438 à 445.

la période de rotation synodique du Soleil s'explique aussi facilement par ma théorie : les régions de l'activité maxima de la surface solaire, c'est-à-dire de l'émission des ondes hertziennes les plus intenses, exécutant une rotation complète en 26 jours environ, il s'ensuit naturellement que les aurores boréales doivent avoir une période identique. Ma théorie explique également la période diurne des aurores : le maximum de la production des aurores correspond au maximum du rayonnement solaire en un lieu donné, c'est-à-dire au passage du Soleil au méridien ; mais l'éclat du jour masque à ce moment les aurores boréales et le maximum apparent des aurores doit se produire dans les premières heures de la soirée. C'est bien ce qu'on observe.

» M. Arrhénius a également donné récemment une explication de ces divers phénomènes, en partant de l'hypothèse que le Soleil émet des particules négativement chargées qui arrivent dans cet état jusqu'à la Terre. Je me propose de présenter prochainement quelques objections que me paraît soulever la théorie de M. Arrhénius (les limites de cette Note ne me permettent pas de le faire aujourd'hui).

» II. On sait que les oscillations de l'aiguille aimantée ont une période undécennale qui, de même que celle des aurores boréales, est exactement parallèle à la période des taches solaires. Il semble donc que la cause des aurores polaires doit également être l'origine des variations du magnétisme terrestre. D'autre part, on admet universellement que l'intensité du magnétisme terrestre et les variations de cette intensité sont en relation intime avec les courants électriques généraux de l'atmosphère, qui, sous l'influence de l'induction unipolaire de la vaporisation, etc., se produisent principalement dans les couches supérieures raréfiées, et, comme telles, relativement bonnes conductrices. Enfin, M. Righi a montré en 1897 que sous l'influence des ondes hertziennes la conductibilité d'un tube à gaz raréfié est notablement augmentée. Ce tube se comporte donc comme une sorte de cohéreur.

» Ma théorie explique alors facilement la période undécennale du magnétisme terrestre : lors du maximum des taches, les ondes hertziennes solaires plus intenses produisent une diminution relativement grande de la résistance de l'atmosphère supérieure : il doit s'ensuivre une augmentation de l'intensité de courants électriques de l'atmosphère et, corrélativement, en vertu des lois de l'électromagnétisme, une augmentation de l'intensité du magnétisme terrestre, ce qui rend bien compte des phénomènes observés.

» III. A un autre point de vue, si l'on considère les aurores boréales et les variations du magnétisme terrestre, non plus dans leur généralité périodique, mais lorsqu'ils se produisent d'une manière accidentelle et instantanée, ma théorie explique également les faits observés. Depuis la célèbre observation de Carrington en 1859, les exemples se sont multipliés d'orages magnétiques accompagnés d'aurores boréales se produisant d'une manière synchrone avec une violente perturbation d'une tache solaire (révélée au spectroscopie). L'explication de ces faits est facile à l'aide des considérations exposées plus haut et du fait démontré précédemment que les perturbations solaires doivent produire une émission intense d'ondes hertziennes. Mais il est un caractère de ces phénomènes accidentels qui me paraît fournir un argument d'une importance particulière pour ma théorie : dès 1883, Young a déduit du fait observé par Carrington, et d'un certain nombre d'exemples observés par lui-même, que chaque perturbation importante de la surface solaire se transmet à notre magnétisme terrestre avec la vitesse de la lumière. *Or telle est précisément la vitesse des ondes hertziennes.*

» Il semble que la théorie de M. Arrhénius ne permet pas d'expliquer ces faits, car les vitesses les plus grandes que cette théorie permet d'attribuer aux particules émanées du Soleil sont bien inférieures à la vitesse de la lumière. »

PHYSIQUE. — *Sur une application nouvelle des observations optiques à l'étude de la diffusion.* Note de M. J. THOVERT, présentée par M. J. Violle.

« Dans une Note précédente, nous avons montré comment, avec une installation convenable de l'expérience de diffusion, on pouvait, par un calcul simple, obtenir le coefficient de diffusion.

» La méthode expérimentale consiste à observer la déviation d'un rayon lumineux entré horizontalement dans la cuve d'expérience.

» Pour définir la direction du rayon lumineux, nous avons procédé de deux façons :

» La lumière issue d'un collimateur dont l'axe est horizontal tombe sur une face de la cuve, préalablement argentée extérieurement. Aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$ on trace sur l'argenture deux couples de traits voisins formant fentes de Young, et on relève la position du centre des interférences pro-

duites à une certaine distance au delà de la cuve. Ce procédé était appliqué pour des hauteurs de cuve d'au moins 3^{cm}.

» Pour faire des observations avec une plus faible hauteur de liquide, la lumière du collimateur passe librement à travers la cuve; elle est reçue par une lunette visant à l'infini, munie d'un oculaire à micromètre mobile. Dans ces conditions, on repère le rayon de déviation maxima défini au foyer de la lunette par des franges de diffraction (Gouy, *Comptes rendus*, t. XC, 1880, p. 307).

» Si les déplacements du rayon lumineux ne sont pas trop grands, ils sont proportionnels à la dérivée de l'indice de réfraction et par suite à la dérivée de la concentration.

» La cuve d'expérience est primitivement remplie par deux volumes égaux de solutions aqueuses d'une même substance, la concentration ne différant entre ces deux parties que de 1 pour 100 environ.

» En employant une cuve de 0^m,20 de longueur, on a pu abaisser assez loin la limite des plus faibles concentrations observées.

» Nous donnons ici les principaux résultats obtenus dans nos expériences. Le coefficient de diffusion $D \times 10^{-5}$ est inscrit pour chaque corps au-dessous de la concentration c exprimée en équivalent-grammes par litre.

HCl.....	19,2	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	3,2 4,50	0,9 3,04	0,3 2,76	0,1 2,50	0,02 2,45
AzO ³ Il.....	19,5	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	3,9 2,85	0,9 2,62	0,4 2,55	0,1 2,40	0,02 2,45
SO ⁴ H ²	18	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	9,85 2,73	4,85 2,20	2,85 1,85	0,85 1,55	0,35 1,53 0,005 1,51
KOH.....	13,5	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	3,9 2,81	0,9 2,15	0,1 1,99	0,02 1,95	
NaOH.....	12	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	3,9 1,14	0,9 1,21	0,1 1,29	0,02 1,30	
KCl.....	17,5	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	2,95 1,85	0,9 1,76	0,1 1,60	0,2 1,57	
NaCl.....	15	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	3,9 1,18	1,9 1,13	0,9 1,12	0,5 1,10	0,1 1,09 0,02 1,09
AzO ³ K.....	17,6	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	3,9 1,03	1,4 1,27	0,3 1,46	0,02 1,48	
AzO ³ Ag.....	12	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	3,9 0,62	0,9 1,02	0,1 1,14	0,02 1,20	
SO ⁴ K ²	19,6	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	0,95 0,92	0,28 1,00	0,05 1,12	0,02 1,17	
SO ⁴ Zn.....	19,5	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ D \times 10^{-5} \end{array} \right.$	2,95 0,38	0,55 0,42	0,05 0,54	0,025 0,58	

SO ⁴ Cu	17 ^o	{	<i>c</i>	1,95	0,95	0,50	0,30	0,10	0,005
			D × 10 ⁻⁵	0,27	0,30	0,34	0,38	0,45	0,54
Alcool éthylique.	11,0	{	<i>c</i>	3,75	0,75	0,25	0,05		
			D × 10 ⁻⁵	0,52	0,72	0,80	0,85		
Sucre	18,5	{	<i>c</i>	1,97	0,97	0,30	0,005		
			D × 10 ⁻⁵	0,15	0,28	0,36	0,38		

» Les nombres correspondant aux solutions diluées sont, pour les sels, assez bien d'accord avec ceux que l'on calcule à partir des données électrolytiques en suivant la théorie de la diffusion donnée par Nernst.

» Pour les acides, les nombres observés sont nettement plus faibles. Mais, d'une façon générale, l'allure des courbes, représentant D en fonction de *c*, laisse place à une extrapolation qui n'est pas en opposition avec la théorie. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Remarques sur une Note récente de MM. Nagaoka et Honda, relative à la magnétostriction des aciers au nickel.* Note de M. F. OSMOND, présentée par M. Moissan.

« En discutant la Note adressée à l'Académie le 3 mars dernier par MM. Nagaoka et Honda sur la magnétostriction des aciers au nickel, M. Ch.-Ed. Guillaume fait remarquer que les résultats des savants japonais semblent contredire la théorie de M. Dumas.

» Mais la théorie de M. Dumas, qui attribue exclusivement au fer seul ou au nickel seul le magnétisme respectif des aciers irréversibles ou réversibles, est déjà, sous cette forme, en opposition, en ce qui concerne les aciers réversibles, avec deux faits d'expérience :

» 1^o La dilatation presque nulle, à la température ordinaire, de certains échantillons découverts et étudiés par M. Guillaume, ne peut guère s'expliquer, à mon avis, que par la superposition de deux phénomènes opposés, à savoir le retrait (ou la dilatation) habituels à tous les corps et la dilatation (ou le retrait) résultant de la transformation graduelle, dans le même intervalle de température, du fer γ en fer α (ou réciproquement).

» 2^o La puissance magnétique des alliages réversibles est beaucoup trop grande pour être attribuable au nickel seul. Ce fait avait été remarqué déjà par Hopkinson à propos d'un alliage à 73 ou 75 pour 100 de nickel (¹). Je l'ai confirmé en étudiant, à ce point de vue, les échantillons qui ont fait le sujet de ma Note à l'Académie du 30 janvier 1899.

(¹) *Proc. Inst. Civ. Eng.*, t. CXXVI, 1895-1896, part. IV, p. 71 du tirage à part du Travail de M. H. PARSHALL, intitulé : *Magnetic Data of Iron and Steel*.

» Chacun d'eux, après recuit au rouge suivi d'un refroidissement à l'air, était placé sur l'un des pôles d'un électro-aimant traversé par un courant de 5,7 ampères et l'on déterminait la force portante. Le magnétisme rémanent était ensuite mesuré en unités arbitraires par la déviation d'une aiguille aimantée : on lisait les tangentes des déviations en millimètres sur une échelle transparente placée à 1^m de l'aiguille.

Composition chimique.			Poids des barrettes.	Force portante		Magnétisme permanent.
C.	Mn.	Ni.		trouvée.	calculée.	
0,13	0,72	0,94	11,230 ^g	5,050 ^{kg}	5,05	14,9
0,19	0,65	3,82	9,795	4,675	4,80	25,0
0,17	0,68	7,65	10,770	3,725	4,60	60,0
0,23	0,93	15,48	10,670	2,725	4,30	135,6
0,19	0,93	19,64	11,285	1,950	4,00	124,5
0,16	1,00	24,51	12,345	0,450	3,90	112,3
0,61	0,46	26,20	11,829	0,000	3,80	1,0
0,14	0,86	29,07	11,115	0,050	3,70	2,5
0,23	0,49	31,44	11,857	0,950	3,60	2,0
0,46	0,28	35,70	12,827	2,125	3,40	8,5
0,30	0,68	43,04	13,426	3,325	3,10	14,0
0,16	1,08	49,65	12,220	3,225	2,80	4,9
0,11	0,38	58,30	11,275	2,850	2,45	2,2
0,08	0,41	69,20	11,260	2,250	1,95	1,9
0,07	0,68	76,75	11,155	1,750	1,65	1,0
0,12	0,38	88,95	11,525	1,025	1,10	2,7
0,09	0,74	92,20	11,365	0,775	1,00	4,7
0,10	0,86	94,70	11,605	0,675	0,90	29,5
0,12	0,55	98,50	12,375	0,700	0,70	8,0

» A côté des forces portantes trouvées, on a indiqué, en nombres arrondis, celles qui ont été calculées pour des mélanges de fer et de nickel de même composition, dans l'hypothèse où les deux termes extrêmes du Tableau seraient respectivement du fer et du nickel purs; mais, comme la pureté réelle n'est que très relative et que les échantillons considérés sont affectés d'hystérèse (voir leur magnétisme rémanent), ces chiffres calculés sont vraisemblablement bas. Au surplus, on sait que la mesure des forces portantes est très grossière. Il ne s'agit donc ici que d'une première approximation, mais qui permet déjà de suivre la marche générale des phénomènes.

» Si l'on se reporte au Tableau, on voit que, dans les aciers irréversibles, la teneur en nickel croissant, la force portante trouvée devient de plus en plus inférieure à la force portante calculée, jusqu'à devenir nulle pour 26,20 de Ni; les transformations ne sont pas commencées à la température ordinaire pour ce dernier échantillon et, pour les précédents, elles étaient d'autant plus incomplètes que la teneur en nickel était plus élevée.

» Les aciers réversibles se divisent en trois classes : de 29,07 jusqu'à une teneur comprise entre 35,70 et 43,04, la force portante calculée est supérieure à la force portante trouvée, d'où l'on peut conclure que, ici encore, les transformations sont incomplètes à la température ordinaire, comme l'avait d'ailleurs prouvé M. Dumont ; de 43,04 à 76,75, on observe le fait inverse ; au-dessus de 88,95, la force portante calculée redevient un peu supérieure à la force portante trouvée, ce qui coïncide avec un retour d'hystérèse.

» En somme, pour les aciers réversibles non affectés d'hystérèse et dont les transformations sont terminées à la température ordinaire, les choses, en tenant compte des causes d'erreur, se passent à peu près comme si l'on avait affaire à de simples mélanges de fer et de nickel. Or, sur les trois échantillons étudiés par MM. Nagaoka et Honda, il y en a deux (29 et 36 de nickel) pour lesquels les transformations sont certainement loin d'être terminées à la température ordinaire et, pour le troisième (46 de Ni), l'achèvement des transformations n'est probablement pas encore total, mes barrettes à 43,04 et même à 49,45 montrant encore une force coercitive notable. Je suis donc tout à fait d'accord avec M. Guillaume sur l'interprétation des faits observés dans l'étude de la magnétostriction. Pour tirer de ces recherches des renseignements sur la théorie des alliages réversibles, il faudrait étendre les expériences sur les types à haute teneur en nickel, c'est-à-dire jusqu'à 80 ou 90 pour 100. On déciderait peut-être ainsi la question de savoir si ces alliages sont des cristaux mixtes de fer et de nickel, ou s'il existe un composé Ni^2Fe dont l'existence n'est pas impossible, en raison du maximum de la courbe des points de transformation. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des transformations des aciers par la méthode dilatométrique.* Note de MM. GEORGES CHARPY et LOUIS GRENET, présentée par M. H. Moissan.

« Les transformations que subissent à haute température les alliages ferreux ont été étudiées surtout par la méthode pyrométrique établie par M. Osmond et modifiée par M. Roberts-Austen, qui consiste à relever les dégagements ou absorptions de chaleur qui se produisent au cours du refroidissement ou de l'échauffement d'un fragment de métal. L'étude des dilatations permet de suivre de plus près les transformations du métal, d'opérer avec une vitesse aussi faible qu'on le veut, et même à température

stationnaire; enfin elle fournit des indications quantitatives, tandis que celles de la méthode pyrométrique sont plutôt qualitatives.

» Nous résumerons ici les résultats obtenus par le procédé décrit dans une précédente Note sur des aciers à diverses teneurs en carbone, ne contenant les autres éléments qu'à l'état de traces. Les résultats obtenus concordent qualitativement quand on opère soit par échauffement, soit par refroidissement, et avec différentes vitesses; les phénomènes de retard, qui prennent une importance considérable dans les aciers contenant des éléments tels que le nickel et le manganèse, ne sont cependant pas négligeables dans les aciers au carbone, et, pour obtenir des valeurs numériques précises, il est préférable d'opérer par échauffement et avec des vitesses suffisamment faibles pour qu'une nouvelle diminution de vitesse n'amène aucune modification des températures de transformation; ce résultat est obtenu, pour les aciers au carbone, avec une vitesse d'échauffement de 200° à l'heure environ.

» Pour tous les aciers et les fontes ne contenant que du fer et du carbone, les transformations commencent, à très peu de chose près, à la même température, qui est voisine de 700°. Aux températures inférieures à 700°, même en les maintenant pendant plusieurs heures, on n'observe aucun indice de transformation.

» A 700°, on observe une contraction brusque dont l'amplitude augmente d'abord avec la teneur en carbone, atteint un maximum pour l'acier contenant environ 0,85 de carbone, et diminue ensuite quand la teneur en carbone tend à augmenter.

» Le Tableau suivant donne les résultats obtenus sur quelques aciers :

Teneur en carbone.	Température du commencement de la contraction.	Température de la fin de la contraction.	Amplitude de la contraction.	Point critique α_1 de la méthode pyrométrique.
0,03	700°	700°	} à peine appréciable.	»
0,07	680	680		»
0,15	717	724		710
0,25	700	710	4,50	712
0,64	703	715	13,0	700
0,93	708	715	13,0	715
1,23	710	713	10,0	715
1,50	694	708	11,0	730
3,50	695	700	9,0	710

» Après cette contraction brusque on observe, en élevant graduelle-

ment la température, une zone de transformation plus étendue: la dilatation du métal recommence avec un coefficient beaucoup plus faible qu'avant la transformation, coefficient qui diminue rapidement quand la température s'élève, s'annule et devient négatif: il se produit donc une nouvelle contraction, mais elle n'est pas brusque et se répartit sur un certain intervalle de température: puis, à partir d'une température variable avec la nature de l'acier, la dilatation recommence avec les coefficients indiqués dans notre précédente Note.

» Cette deuxième période de transformation s'étend sur un intervalle de température d'autant plus étendu que la teneur en carbone est plus faible: elle cesse d'être nettement observable pour les aciers contenant plus de 0.65 de carbone: pour ces aciers, on n'observe donc nettement que la contraction brusque à 700° et au-dessus, il se produit seulement une légère déviation de la courbe de dilatation dont il n'est pas possible de fixer les limites exactement.

» Le Tableau suivant donne pour quelques aciers doux les limites de cette transformation.

Teneur en carbone.	Commencement de la deuxième période.	Température du maximum de dilatation.	Fin de la deuxième période.	Points critiques de la méthode pyrométrique	
				a_2	a_1
0.03	700	855 ^o	890	770	890
0.07	680	803	865	770	875
0.15	724	790	840	770	840
0.20	715	740	815	770	825
0.25	710	1	790	770	805

» Ainsi, par la méthode dilatométrique, on observe dans les alliages fer-carbone deux transformations: l'une brusque, se produisant à 700° avec contraction de volume et qui correspond à l'absorption de chaleur observée au point critique a_1 , dans la méthode pyrométrique; la deuxième, graduelle, semblant correspondre à une contraction pour les aciers à moins de 0.85 de carbone et à une dilatation pour les aciers à plus de 0.85 de carbone, et prenant fin à une température voisine de celle du point critique a_2 de la méthode pyrométrique. Le point critique a_2 , qu'on observe vers 750° par la méthode pyrométrique, ne correspond à aucune variation dans les phénomènes de dilatation.

(1) D'après Roberts-Austen.

» Les résultats contenus dans cette Note s'interprètent très complètement au moyen de l'hypothèse qui consiste à assimiler les transformations des systèmes fer-carbone aux environs de 800° à celles qui se produisent dans la solidification d'un mélange de deux corps ne donnant pas de cristaux mixtes. La transformation de 700° correspondrait à la résolution du mélange eutectique (perlite) de fer (ferrite) et de carbure de fer (cémentite). La transformation graduelle au-dessus de 700° correspondrait à la dissolution de la ferrite en excès (avec contraction) dans les aciers hypoeutectiques, de la cémentite en excès (avec dilatation) dans les aciers hypereutectiques. »

CHIMIE. — *Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de zinc.*

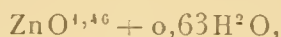
Note de M. DE FORCRAND.

« I. Dès 1818, Thénard avait remarqué ⁽¹⁾ que l'oxyde de zinc pouvait se peroxyder en présence de l'eau oxygénée et il annonçait plus tard ⁽²⁾ que la dose d'oxygène ainsi fixée était un peu supérieure à la moitié de celle contenue à l'état de protoxyde.

» Ces faits ont été confirmés et précisés par M. R. Haass ⁽³⁾ et par M. Kouriloff ⁽⁴⁾.

» M. Haass a obtenu $\text{ZnO}^{1,58}$, $\text{ZnO}^{1,60}$ et $\text{ZnO}^{1,67}$, ce qui correspond à Zn^2O^8 et Zn^3O^5 , mais il n'indique pas l'état d'hydratation de ces composés.

» M. Kouriloff, en opérant à chaud et à l'air libre, a trouvé



et il propose d'admettre la formule $\text{Zn}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$. Mais son produit était carbonaté, ce qui rend incertain l'état d'hydratation de l'oxyde, et les analyses ne correspondent qu'à peu près à la formule.

» Ces résultats me paraissant manquer de netteté, j'ai repris ces expériences en cherchant à rendre le contact entre l'oxyde et l'eau oxygénée aussi intime et prolongé que possible, et en opérant à froid et à l'abri de l'air carbonaté.

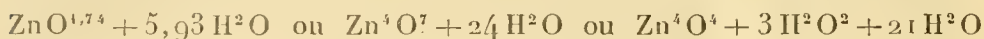
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, 2^e série, 1818, p. 55.

(2) *Traité de Chimie*, t. II, 6^e édition, t. II, 1834, p. 292.

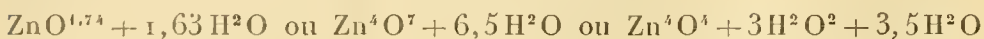
(3) *Berichte*, t. XVII, 1884, p. 2249.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXIII, 1891, p. 429.

» II. Dans une première préparation (12 heures d'agitation), l'échantillon qui était encore visiblement humide avait pour composition (1) :



le lendemain ce même produit donnait à l'analyse :



le surlendemain :



» Déjà ce premier essai montre que l'on peut dépasser, par ma méthode, le degré de suroxydation Zn^3O^5 obtenu précédemment; il fait voir aussi que la dessiccation prolongée pendant plusieurs jours ne diminue pas la quantité d'oxygène fixé; enfin il paraît montrer que l'on tend vers une limite de 5 ou 4 H^2O pour l'hydratation du Zn^4O^7 par la dessiccation à froid.

» III. J'ai cherché ensuite si cette composition Zn^4O^7 est une limite de suroxydation dans les conditions de l'expérience et s'il est possible d'obtenir des produits plus ou moins oxydés en faisant varier ces conditions.

» Dans ce but, j'ai augmenté la dose d'eau oxygénée mise en présence du protoxyde hydraté et j'en ai employé huit et neuf fois la quantité nécessaire pour transformer ZnO en ZnO^2 . L'analyse des produits obtenus a donné :



Quant au degré d'hydratation, il s'est fixé, au bout de cinq ou six jours de dessiccation à froid, à 1,17 et 1,07 H^2O , ce qui correspondrait aux formules :



» On voit donc que la composition Zn^4O^7 est bien une limite de suroxydation, et que le degré d'hydratation paraît avoir lui-même pour limite 4 H^2O .

» Dans une autre expérience, conduite comme les deux précédentes, et prolongée pendant 12 heures, j'ai ajouté dans le flacon même une nouvelle dose d'eau oxygénée égale à la première; j'ai agité encore pendant

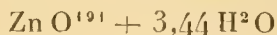
(1) Le dosage de l'oxygène ajouté à celui du protoxyde se fait en dissolvant le composé dans l'acide sulfurique et titrant par le permanganate de potasse; le dosage de ZnO s'effectue par simple calcination.

12 heures, et recommencé une troisième fois la même opération. Le produit recueilli contenait encore $\text{ZnO}^{1,77}$, soit très sensiblement Zn^4O^7 .

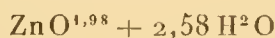
» On peut donc admettre l'existence d'une combinaison



» IV. Cependant si l'on soumet de nouveau à l'action d'un excès d'eau oxygénée le peroxyde $\text{Zn}^4\text{O}^7 + 5\text{H}^2\text{O}$ sec obtenu tout d'abord, on obtient une poudre qui, après une dessiccation encore incomplète, fournit :



» La même expérience faite avec $\text{Zn}^4\text{O}^7 + 4,7\text{H}^2\text{O}$ a donné :

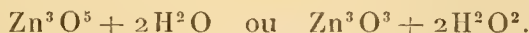


c'est-à-dire une composition extrêmement voisine du ZnO^2 ; mais l'expérience a échoué avec le corps $\text{Zn}^4\text{O}^7 + 4,3\text{H}^2\text{O}$ qui, dans les mêmes conditions, a donné $\text{ZnO}^{1,77} + 1,46\text{H}^2\text{O}$, c'est-à-dire n'a pas fixé une nouvelle dose d'oxygène sur Zn^4O^7 .

» Il résulte de là que l'on peut atteindre la composition ZnO^2 , mais seulement en partant de Zn^4O^7 dans un certain degré d'hydratation qui doit être supérieur à $4,5\text{H}^2\text{O}$ environ et cependant inférieur à celui de l'oxyde très hydraté contenu dans les flacons. Ces particularités tiennent certainement aux états différents de polymérisation de ces divers oxydes ou peroxydes.

» V. En outre, ces peroxydes voisins de ZnO^2 sont extrêmement instables. Ainsi, par simple dessiccation à froid sous une cloche, en présence de P^2O^5 , le produit $\text{ZnO}^{1,98} + 2,58\text{H}^2\text{O}$ est devenu $\text{ZnO}^{1,87} + 1,82\text{H}^2\text{O}$ au bout de 24 heures, perdant ainsi à la fois de l'oxygène et de l'eau.

» L'un d'eux ($\text{ZnO}^{1,91} + 3,44\text{H}^2\text{O}$) a été abandonné pendant un mois dans ces conditions et jusqu'à poids constant; sa composition étant alors : $\text{ZnO}^{1,69} + 0,69\text{H}^2\text{O}$, soit



» Enfin, le produit $\text{Zn}^4\text{O}^7 + 4,3\text{H}^2\text{O}$ a été chauffé à 100° jusqu'à poids constant, et l'on a obtenu

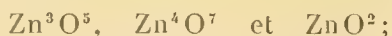


» VI. Il me paraît résulter de tous ces faits :

» 1° Qu'il n'existe pas d'oxyde intermédiaire entre ZnO et Zn^3O^5 et que, par conséquent, les produits obtenus par Thénard et par M. Kouriloff

sont des mélanges et qu'il en est de même de l'oxyde Zn^5O^8 décrit par M. Haass;

» 2° Qu'il existe trois degrés différents de peroxydation du zinc :



le premier est stable à 100°, le dernier est extrêmement instable à froid;

» 3° Ces corps sont tous hydratés et retiennent constamment au moins autant de molécules d'eau que d'atomes d'oxygène en excès, de sorte qu'ils peuvent être considérés aussi bien comme des combinaisons d'eau oxygénée et de protoxyde (anhydre ou hydraté) que comme des peroxydes hydratés. »

CHIMIE. — *Sur un nouveau phosphate de soude.* Note de M. H. JOULIE, présentée par M. Armand Gautier.

« MM. Berthelot et Louguinine ont reconnu que, pour saturer un équivalent d'acide orthophosphorique ($\text{PO}^5, 3\text{HO}$) (1) par la soude de manière à obtenir la neutralité de la liqueur pour le tournesol, il faut ajouter un équivalent et demi de soude, le point précis du virage restant un peu incertain.

» On sait aussi, par les recherches de A. Joly, que l'hélianthine vire du rouge au jaune lorsque l'acide orthophosphorique a reçu son équivalent de soude et que le virage de la phénolphtaléine exige, pour se produire, que la quantité de soude ait été portée à deux équivalents. L'hélianthine marque, par conséquent, la formation du phosphate monosodique ou phosphate acide et la phénolphtaléine, celle du phosphate disodique, dit *phosphate neutre*.

» L'action sur le tournesol qui rougit par le phosphate monosodique et bleuit par le disodique est donc intermédiaire entre les actions sur l'hélianthine et sur la phénolphtaléine.

» Il m'a semblé que je pouvais conclure de ces faits qu'il devait exister un phosphate intermédiaire entre les deux phosphates sus-mentionnés, lequel serait le phosphate sesquisodique, répondant à la formule



ou



(1) En formule atomique, PO^4H^3 .

» Pour essayer de le préparer, j'ai versé, sur du phosphate disodique cristallisé, la quantité d'acide phosphorique officinal (à 1,35 de densité) nécessaire pour produire une liqueur neutre au papier de tournesol, soit 210^{cm³} pour 1^{kg} de phosphate ordinaire. La masse obtenue se liquéfie rapidement en faisant descendre le thermomètre à — 13°. C'est un vrai mélange réfrigérant.

» La liqueur, ramenée à la température de 15°, mesure un volume de 750^{cm³} et marque 48° Baumé. Concentrée à pellicule et maintenue ensuite en vase clos dans une étuve à la température de 45° à 50°, elle laisse déposer des cristaux en prismes obliques, qui se forment lentement dans une eau mère de consistance sirupeuse épaisse.

» Séparés de l'eau mère par égouttage et lavés avec un peu d'eau distillée, ces cristaux ont pu être desséchés, pulvérisés et analysés. On leur a trouvé la composition suivante :

Acide phosphorique anhydre.....	53,00
Perte au rouge (eau).....	11,50
Soude (par différence).....	35,50
Total.....	100,00

» La formule du phosphate sesquisodique $P^2O^5Na^3H^3$ exigerait :

Acide phosphorique anhydre.....	54,198
Eau.....	10,305
Soude.....	35,497

tandis que les formules des phosphates mono- et disodique exigent, à l'état sec :

	Monosodique.	Disodique.
Acide phosphorique.....	59,16	50,00
Eau.....	15,00	6,34
Soude.....	25,83	43,66

» Si le sel analysé contient un peu plus d'eau que pour la formule du phosphate sesquisodique, cela tient à la difficulté de le faire sécher à fond à 110° et aussi à l'eau mère interposée dans les cristaux.

» Ce sel est soluble dans l'eau, pour ainsi dire en toutes proportions. Sa solution concentrée à 1,50 de densité se conserve à la température ordinaire sans cristalliser ; elle est parfaitement neutre au tournesol. Séché et pulvérisé le sel n'attire pas l'humidité. Il n'est pas hygrométrique comme le phosphate acide et ne fixe pas d'eau de cristallisation comme le disodique.

» Au point de vue thérapeutique, le phosphate sesquisodique présente sur le disodique plusieurs avantages :

» 1° Il est beaucoup plus soluble dans l'eau et ses dissolutions concentrées sont plus facilement conservables sans cristalliser.

» 2° Il est actif à doses moindres : tonique à la dose de 1^g, laxatif à 5^g et purgatif à 10^g.

» 3° Sa saveur légèrement saline et neutre est peu désagréable.

» 4° Il pourra probablement être employé, pour injections hypodermiques, en solutions plus concentrées que le disodique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des matières colorantes azoïques ortho-nitrées, production de dérivés substitués du phényl-pseudo-azimidobenzol.*
Note de MM. A. ROSENSTIEHL et E. SUAIS, présentée par M. A. Haller.

« Par la réduction des matières colorantes azoïques dérivées de para-et de méthanitramines, on peut obtenir à volonté les nitramines, les azoxyamines et les azoamines libres correspondantes ⁽¹⁾ ou enfin les matières colorantes azoïques dérivées d'azoxyamines ou de phénylènediamines, selon la nature du réducteur employé. Les réactions sont nettes et souvent quantitatives, mais à la condition d'observer exactement les proportions et les températures indiquées par l'expérience.

» Avec les matières colorantes azoïques dérivées des orthonitramines, les choses se passent autrement. Que le réducteur soit la solution alcaline de glucose ou d'un sulfure, on n'obtient qu'un seul produit, peu sensible à un excès de l'agent réducteur.

» La réaction est générale. Nous l'avons constatée sur l'orthonitraniline et sur les orthonitrotoluidines isomères dont nous avons copulé les diazodérivés avec le phénol, l'acide salicylique, la résorcine, les naphthols α et β et leurs dérivés sulfoniques. Mais, pour en préciser le sens, nous avons étudié particulièrement les transformations du dérivé phénolique de la paratoluidine orthonitrée $C^6H^3.(CH^3)_4(AzO^2)_2Az = AzC^6H^1(OH)_4$ qui nous était plus facilement accessible.

» Quand la solution alcaline de ce corps, additionnée de glucose, ou de sulfure de sodium, est chauffée vers 50°, sa couleur rouge orangé pâlit, disparaît et la liqueur apparaît totalement décolorée. Les acides en précipitent, avec un rendement quantitatif, le composé $C^{13}H^{11}Az^3O^2$, qui fond à 240°-241°C.

» Son dérivé méthylé $C^{14}H^{13}Az^3O^2$ est insoluble dans les lessives alcalines et fond à 162°-163°C.

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 985.

» En comparant ces formules brutes avec celle du point de départ $C^{13}H^{11}Az^3O^3$, on voit que le réducteur n'a enlevé qu'un seul atome d'oxygène.

» Par une nouvelle réduction, on enlève un deuxième atome d'oxygène; on emploie la poudre de zinc et une solution de soude caustique. Il ne se forme aucun produit amidé, sauf de petites quantités de crésylènediamine dues à une réaction plus avancée. Les acides précipitent de cette solution alcaline un corps qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 217° - 218° C.

» L'analyse lui assigne la composition $C^{13}H^{11}Az^3O$. Ce corps est remarquable par sa grande résistance à l'action réductrice du zinc en présence de soude caustique. Son dérivé méthyllique fond à 102° - 103° C. et l'analyse élémentaire conduit à la formule $C^{15}H^{13}Az^3O$.

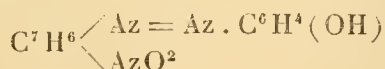
» La réduction de ces matières colorantes azoïques orthonitrées se fait donc en deux degrés, sans que le groupe azoïque soit disloqué, ce qui les distingue des dérivés méta- et paravnitrés correspondants. La constitution des nouveaux composés se déduit aisément des considérations suivantes :

» Ces corps ne renferment plus le groupe $-Az = Az -$ caractéristique de la matière colorante, car ils sont incolores; leur solubilité dans la solution de soude caustique, propriété que ne possèdent plus les dérivés méthylliques, prouve qu'ils contiennent encore l'hydroxyle du phénol.

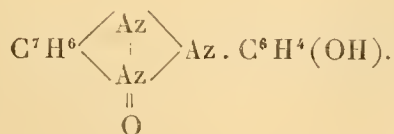
» Les rendements élevés obtenus et l'absence de produits secondaires prouvent qu'il ne s'agit pas ici du dédoublement caractéristique des matières colorantes azoïques.

» L'atome d'oxygène qui subsiste dans le premier degré de réduction est nécessairement uni à l'azote, ce qui est confirmé par le fait suivant : Pendant la combustion de ce composé dans le courant d'oxygène, il y a toujours un moment où il se dégage brusquement des vapeurs rouges.

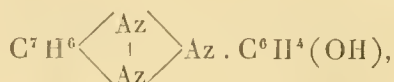
» Le départ d'un atome d'oxygène du groupe AzO^2 a produit un vide de deux valeurs dans ce groupe; et comme, d'autre part, il y a un vide pareil dans le groupe $-Az - Az -$, et qu'il s'agit ici d'orthodérivés, qui sont, on le sait, caractérisés par leur facilité à contracter des liaisons intérieures, il en résulte que le corps



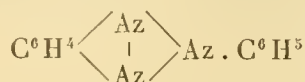
devient



» La réduction ultérieure enlève cet atome d'oxygène uni à l'azote et le terme final est



qui est l'oxyphénylpseudo-ortho-azimidotoluol, qui serait le produit de substitution du phénylazimidobenzol



de Gattermann et Wichmann (¹), qui lui-même est le dérivé phénylique du pseudo-azimidobenzol de Ladenburg (²).

» La voie par laquelle nous sommes arrivés à ces dérivés de substitution est, à cause de la netteté des réactions, une méthode pratique générale pour l'obtention de ces corps. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la variation du pouvoir rotatoire dans les éthers-sels du bornéol gauche stable.* Note de MM. J. MINGUIN et E. GRÉGOIRE de BOLLEMONT, présentée par M. A. Haller.

« La transformation de la fonction cétonique du camphre en fonction alcool secondaire introduit dans la molécule du bornéol un nouveau carbone asymétrique — $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \text{ OH} \\ | \end{array}$ qui permet de prévoir l'existence de quatre camphols stéréoisomères dont l'étude a été faite par M. de Montgolfier et par M. A. Haller.

» Pour étudier l'influence de la substitution de radicaux à l'atome d'hydrogène de OH, nous avons préparé, en partant de l'isomère gauche stable (bornéol de N'ghaï $\alpha_D = -38^\circ, 09$), une série d'éther-sels dont les propriétés sont résumées dans le Tableau suivant :

(¹) *Deut. chem. Ges.*, t. XXI, p. 1633.

(²) *Deut. chem. Ges.*, p. 219; 1876.

Nom des composés.	Poids molécul.	Point d'ébullition.	Poids subst. diss.	Angle observé		Pouvoir rotatoire $\alpha_D =$
			d. 25 ^{cm} alcool absolu corresp. à 1/4 mol. dans 1000 ^{cm} ³.	1 ^{re} série d'expér.	2 ^e série d'expér.	
Bornéol de N'ghaï.	154	"	1,9000	"	-3	-38,09
Formiate de bornyle g.	182	215 (pres. ord.)	1,1375	-4.20	-4.28	-49
Acétate	196	223 (pres. ord.)	1,2250	-4.28	-4.30	-45,5
Propionate	210	235 (pres. ord.)	1,3125	-4.30	-4.34	-42,8
Butyrate	224	246°-247° (pres. ord.)	1,4000	-4.30	-4.36	-40,01
Isobutyrate	224	242°-244° (pres. ord.)	1,4000	-4.30	-4.36	-40,01
Monochloracétate	230,5	263 (pres. ord.)	1,4406	-4.34	-4.30	-39,6
Valériante	238	"	1,4875	"	-4.30	-37,4
Dichloracétate	265	269-270 (pres. ord.)	1,6562	-3.56	-3.56	-29,6
Monobromacétate	275	265 (pres. ord.)	1,7187	-4.12	-4.14	-30,5
α -monobromopropionate	289	271-273 (pres. ord.)	1,8062	-3.52	-3.56	-26,8
Trichloracétate	299,5	276-277 (pres. ord.)	1,8718	-4.6	-4.8	-25,7
α -monobromisobutyrate	303	150 s. pr. réd. 19 ^{mm} merc.	1,8937	-4.10	-4.15	-27,5
α -monobromobutyrate	303	168 pres. réd. 19 ^{mm}	1,8938	-4	-4	-26,4
Trichlorbutyrate	327,5	195 pres. réd. 19 ^{mm}	2,0468	-3.22	-3.26	-20,5
Laurate	336	250 pres. réd. 40 ^{mm}	2,1000	-4.40	-4.38	-27,7
$\alpha\alpha$ -dibromopropionate	368	190 pres. réd. 20 ^{mm}	2,3000	-3.44	-3.44	-20,2
Tribromacétate	433	point de fusion = 61°	2,7062	"	-4.8	-19,03

» Quelques-uns seulement de ces composés étaient connus. Le formiate d' α bornyle gauche et l'isovalérate correspondant ont été rencontrés dans l'essence de valériane par Brnylants (1).

» Les acétates des différents bornéols ont été étudiés par M. Baubigny (2) et par M. Haller (3). Nous les avons tous obtenus en faisant agir successivement les divers acides sur le bornéol α gauche. Ces composés, à l'exception du tribromacétate, qui est cristallisé, se présentent à la température ordinaire sous la forme de liquides incolores, transparents et plus ou moins huileux. La plupart d'entre eux, et surtout les dérivés halogénés, se décomposent par la distillation ordinaire; par contre, une rectification sous pression réduite permet de les isoler facilement à l'état pur, ainsi que l'ont prouvé les analyses.

» Nous ne pouvons guère interpréter les résultats consignés dans le Tableau ci-dessus, en nous servant de la théorie de M. P.-A. Guye (4),

(1) *Bull. Acad. royale de Méd. de Bruxelles*, 3^e série, t. XI.

(2) *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris; 1868.

(3) *Comptes rendus*, t. CLX, p. 29.

(4) *Thèse* présentée à la Faculté des Sciences de Paris; 1891.

car la présence de chaînes fermées, la connaissance imparfaite de la constitution du camphre ne nous permettent pas de déterminer la position du centre de gravité et de là le produit d'asymétrie.

» Nous nous contenterons de faire remarquer que la transformation du bornéol en son éther formique produit une augmentation du pouvoir rotatoire en valeur absolue. Celui-ci, en conservant son signe, va ensuite, à part quelques légères discordances, en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmente.

» Si l'on considère la série homologue : *formiate de bornyle, acétate, propionate, butyrate, isobutyrate, valérienate et laurate*, on constate que le quart du poids moléculaire de chacun de ces dérivés, dissous dans 25^{cm}³ d'alcool absolu, produit une déviation polarimétrique α sensiblement constante et égale à 4°30', ce qui revient à dire que *les pouvoirs rotatoires α_D sont, d'une façon approximative, inversement proportionnels aux poids moléculaires*.

» Les dichloracétate, monobromacétate, monobromopropionate, trichloracétate, monobromisobutyrate, monobromobutyrate, dibromopropionate et tribromacétate de bornyle, donnent lieu à la même remarque. La déviation polarimétrique est environ 4°8'. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la séparation du galactose et du glucose par le Saccharomyces Ludwigii*. Note de M. PIERRE THOMAS, présentée par M. ROUX.

« Tous ceux qui ont préparé du galactose en partant des produits d'hydrolyse du lactose ont constaté que la méthode ordinairement employée ne fournit qu'un rendement médiocre, qui d'après M. Maquenne atteint à peine la moitié du rendement théorique.

» M. Dienert a récemment fait connaître (*Ann. Institut Pasteur*, t. XIV, 1900, p. 141) un procédé de purification du galactose, basé sur l'emploi du *Saccharomyces Ludwigii*. Cette levure fait facilement fermenter le glucose, mais n'attaque pas le galactose qui est ainsi débarrassé de sa principale impureté. Dès lors, il était naturel de penser que le *S. Ludwigii* introduit dans le mélange de glucose et de galactose qui constitue le lactose interverti, ferait fermenter le glucose et laisserait du galactose facile à isoler à l'état pur. C'est en effet ce que j'ai obtenu en opérant de la façon suivante :

» On prépare la quantité de levure nécessaire en ensemençant celle-ci dans un cer-

tain nombre de ballons de 1500^{cm}³ contenant 400^{cm}³ à 500^{cm}³ de milieu nutritif (eau de levure ou eau de touraillons) à 5 ou 6 pour 100 de saccharose, préalablement stérilisé. La fermentation est terminée au bout de 5 à 6 jours à l'étuve à 25°; on doit agiter souvent de manière à aérer la levure et à faciliter sa prolifération.

» Lorsque le liquide s'éclaircit, la levure forme au fond du ballon une couche assez adhérente. On décante alors complètement le liquide surnageant et on le remplace par 1000^{cm}³ de solution de lactose interverti, stérilisée par l'ébullition.

» Cette solution est préparée en dissolvant à chaud 1000^g de lactose dans 4^l d'eau, ajoutant 60^g d'acide sulfurique concentré et portant à l'autoclave à 106°-107° pendant 1 heure. On sature alors l'acide sulfurique par du carbonate de chaux, on filtre, on ajoute un excès d'eau de baryte et l'on sature finalement par un courant d'acide carbonique. Le liquide filtré est amené au volume de 8^l; c'est cette solution, contenant environ 13 pour 100 de sucre, qui est versée par portions de 1^l dans les ballons contenant la levure.

» La fermentation est lente, même à l'étuve à 25°; on peut en suivre les progrès à l'aide du polarimètre et de la liqueur de Fehling. Après 10 jours environ, la rotation ne diminue plus, le pouvoir réducteur non plus. On agite alors le liquide avec quelques centimètres cubes de toluène, ce qui permet d'obtenir du premier coup par filtration un liquide limpide. Ce liquide est concentré dans le vide jusqu'à consistance de sirop clair, et versé alors dans 2^{vol} d'alcool à 96° tiède. Il se forme un trouble dû à la précipitation des matériaux excrétés par la levure pendant la fermentation. On filtre, on distille l'alcool, et le sirop, amorcé avec un cristal de galactose pur, cristallise du jour au lendemain. On lave à l'alcool à 90°, ou mieux à l'alcool méthylique, et l'on essore à la trompe.

» Le rendement en cristaux secs atteint 85 pour 100 du rendement théorique (¹). Le galactose obtenu fond à 165°-166°, et a un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = +77^{\circ},64$ à 15°. Il n'est donc pas complètement pur, mais la faible quantité de glucose qu'il renferme est beaucoup moindre que celle que l'on trouve dans le galactose pur du commerce qui présente souvent un pouvoir rotatoire inférieur à 73°. Il est du reste facile de le purifier complètement par un nouveau traitement avec le *S. Ludwigii*.

» Si on laisse le liquide en contact avec la levure après que la fermentation semble arrêtée, il y a encore une légère diminution du pouvoir rotatoire. La rotation qui, après dix jours, était de 10°30', était de 10°28' après 20 jours. Peut-être les dernières traces de glucose s'éliminent-elles lentement à la longue, mais cet avantage est balancé par un inconvénient sérieux : le liquide dans lequel la levure a macéré trop longtemps se charge de produits d'excrétion azotés qui rendent la purification du galactose plus difficile et diminuent par suite le rendement.

» Bien que j'aie pris la précaution de faire pousser la levure dans des milieux très

(¹) J'ai obtenu un rendement de 89 pour 100 dans une opération.

riches en matières azotées, de façon à augmenter sa teneur en azote, on conçoit qu'elle s'appauvrit très vite lorsqu'on lui donne à fermenter une solution de sucres dans l'eau pure; il en résulte un ralentissement de son activité qui explique pourquoi elle n'arrive pas dans ces conditions à consommer les dernières traces de glucose.

» J'ai essayé d'additionner le liquide sucré de matières nutritives, eau de levure, maltopeptone ⁽¹⁾, etc.; après fermentation, le liquide était traité par le sous-acétate de plomb et le plomb en excès précipité exactement par l'acide sulfurique. J'ai obtenu dans ce cas un rendement plus faible (67 pour 100); le pouvoir rotatoire atteignait + 79°.

» J'ajouterai qu'il est essentiel de préparer la levure dans un milieu saccharosé. Si l'on emploie un milieu glucosé, une partie du galactose disparaît, et si l'on arrête la fermentation (qui est alors beaucoup plus active) après quelques jours, on peut obtenir, après un traitement analogue à celui décrit plus haut, de 60 à 70 pour 100 d'un galactose très impur, car son pouvoir rotatoire atteint à peine + 70°. Dans ce cas, la levure s'est acclimatée au galactose ⁽²⁾. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la fermentation lactique par l'observation de la résistance électrique.* Note de MM. **LESAGE** et **DONGIER**, présentée par M. Lippmann.

« L'appareil d'Ostwald ⁽³⁾, qui permet la mesure de la résistance électrique des liquides par le procédé de Kohlrausch, peut être utilisé pour l'étude du lait. On peut suivre ainsi, d'une part les modifications, non apparentes à l'œil, qui se produisent dans le lait depuis la traite jusqu'à l'apparition de la coagulation spontanée et, d'autre part, la progression de la fermentation après coagulation.

» Les déterminations sont toujours effectuées à la même température. L'observation, après chaque série de mesures, d'une solution titrée de chlorure de potassium au $\frac{1}{50}$ normal, sert de contrôle à l'exactitude et à la précision des nombres obtenus et permet le calcul des valeurs de la résistance spécifique ou résistivité ⁽⁴⁾, d'après les résultats établis par M. Bouty et M. Kohlrausch.

⁽¹⁾ Extrait de touraillons commercial.

⁽²⁾ DIENERT, Travail cité.

⁽³⁾ Construit par M. Fritz Köhler, mécanicien du laboratoire d'Ostwald, à Leipzig.

⁽⁴⁾ Résistance électrique d'une colonne de liquide de 1^{cm}² de section et de 1^{cm} de longueur.

» Il était important d'étudier le lait de vache frais, non mouillé, non débaurré. L'examen d'un grand nombre de laits, pris au hasard, à Paris, dans les crémeries, nous a permis, en effet, de constater des écarts appréciables, quoique relativement faibles, dans les valeurs de la résistivité; ces valeurs, pour la température de 16°, 7, à laquelle nous avons fait toutes les mesures, oscillent entre 230 ohms et 275 ohms (1).

» Si l'on observe, quelques heures après la traite, des laits d'origines connues et sûres, les variations sont moins étendues et sont comprises entre 235^{ohms} et 265^{ohms} (limites extrêmes). La moyenne générale est de 250^{ohms}.

» Enfin le lait d'une même vache, observé journellement pendant quatre mois, a varié dans des limites plus étroites : 245^{ohms} à 265^{ohms}.

» Nous avons étudié les variations de résistivité de ces divers échantillons, abandonnés à la température ordinaire du laboratoire; celle-ci variant entre 10° et 15°, la fermentation lactique s'effectue avec une certaine lenteur.

» La diminution de la résistance est progressive et la rapidité de la variation change suivant que le lait est conservé en bouteille fermée ou en bouteille ouverte.

» *Exemple :*

Lait frais, initial.	Après 24 heures.	Après 48 heures.	Après 4 jours.
En bouteille ouverte.}	254 ^{ohms}	218 ^{ohms}	202 ^{ohms}
En bouteille fermée.}		236 ^{ohms}	228 ^{ohms}
			172 ^{ohms} (coagulation totale).
			182 ^{ohms} (début de la coagulation).

» Tous les échantillons observés présentent une marche analogue et subissent la coagulation spontanée entre 185^{ohms} et 175^{ohms}, et cela *quelle que soit la résistance initiale du lait*.

» La coagulation étant effectuée, si l'on conserve le lait en bouteille fermée, la fermentation subit un temps d'arrêt que nous avons vu durer un mois.

» *Exemple :*

Lait initial.	Après 2 jours.	3 jours.	8 jours.	15 jours.	Un mois.
253 ^{ohms}	212 ^{ohms}	180 ^{ohms}	179 ^{ohms}	178 ^{ohms}	176 ^{ohms}
		(début de la coagulation).			

» La conductibilité augmente si l'on observe le lait coagulé en bouteille ouverte; l'évaporation légère, qui tend à diminuer la résistance de l'air, ne suffit pas à expliquer les abaissements observés.

(1) Ces différences correspondent, en réalité, à une très faible variation saline.

Elles paraissent dues à différentes causes (diversité de la provenance, fermentation en évolution, débaurrage, etc.).

Le mouillage par l'eau de source ou l'eau de Seine fait naturellement monter la résistivité. Nous avons constaté les augmentations suivantes :

Mouillage au $\frac{1}{10}$	de 15 ^{ohms} à 20 ^{ohms}
» au $\frac{1}{3}$	de 65 à 70
» au $\frac{1}{2}$	de 73 à 100

» *Exemple :*

Lait initial.	Après 48 heures.	3 jours.	8 jours.	15 jours.
253 ^{oo}	179 ^{oo}	162 ^{oo}	154 ^{oo}	146 ^{oo}

(coagulé).

» Cependant la fermentation tend à se ralentir; la caséine compacte forme, en effet, une paroi qui gêne l'accès de l'air auprès du petit-lait.

» Après décantation ou filtration, la résistance du petit-lait continue à diminuer, surtout en présence de l'air.

» Le lait précédent, coagulé et émulsionné, donne 179^{oo}. Le petit-lait, qui passe par filtration, est à 158^{oo}. Il fournit :

	Après 2 jours.	5 jours.	6 jours.
En bouteille ouverte.....	118 ^{oo}	105 ^{oo}	93 ^{oo}
En bouteille fermée.....	146 ^{oo}	142 ^{oo}	141 ^{oo}

» Le chiffre le plus bas que nous ayons obtenu pour le petit-lait est 83^{oo}.

» L'observation de la résistance électrique permet donc de suivre les fermentations sur la marche desquelles elle est susceptible de donner des renseignements intéressants et utiles. »

ZOOLOGIE. — *Sur l'évolution des formations branchiales chez les Couleuvres.*
Note de MM. A. PRENANT et G. SAINT-REMY, présentée par M. Y. Delage.

« L'évolution des dérivés branchiaux chez les Ophidiens n'a été étudiée jusqu'ici que par Van Bemmelen (*Zool. Anz.*, t. IX, 1886) : nous l'avons suivie plus complètement chez *Coluber Æsculapii* H. et *Tropidonotus natrix* L.

» *Poches I et II.* — Nous les avons trouvées ouvertes au dehors dans les stades jeunes. L'épithélium dorsal se déprime en une évagination constituant un petit élargissement terminal quand l'orifice se ferme. Ce cul-de-sac s'isole ensuite du tégument par la régression de la lame épithéliale qui l'y rattache, grâce à un processus que nous avons déjà décrit pour les formations cordales et qui mérite le nom de *désagrégation conjonctive* (transformation des cellules en éléments conjonctifs). L'épithélium dorsal du cul-de-sac prolifère et donne un bourgeon faisant saillie dans la cavité, constitué, ainsi que l'épithélium voisin, par des cellules plus petites et plus colorables que le reste de la paroi. Ce bourgeon entre tout de suite en régression : une partie de ses éléments se détruisent, les autres deviennent des cellules claires identiques à celles du pharynx et concourent à rétrécir le cul-de-sac. Bien avant l'éclosion, il a disparu complètement.

» *Poche III.* — Le plus souvent fermée dans nos jeunes stades, elle présente à son extrémité une très grosse dilatation dorsale. Cette région terminale renflée s'isole par